



**UNIVERSIDADE FEDERAL
DE SANTA CATARINA**

JOSUÉ ALBERTON

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS
E BIONANOCOMPÓSITOS COM MATRIZ DE POLI(ÁCIDO
LÁCTICO)**

Florianópolis
2014

Josué Alberton

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS
E BIONANOCOMPÓSITOS COM MATRIZ DE POLI(ÁCIDO
LÁCTICO)**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Valdir Soldi

Florianópolis
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Alberton, Josué

Preparação e caracterização de biocompósitos e
bionanocompósitos com matriz de poli(ácido láctico) / Josué
Alberton ; orientador, Valdir Soldi - Florianópolis, SC,
2014.

167 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Poli(ácido
láctico). 3. Bionanocompósitos. 4. Biocompósitos. 5. PLA. I.
Soldi, Valdir. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais. III. Título.

Josué Alberton

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCAMPÓSITOS
E BIONANOCAMPÓSITOS COM MATRIZ DE POLI(ÁCIDO
LÁCTICO)**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis/SC, 07 de julho de 2014.

Prof. Antonio Pedro N. de Oliveira, Dr. Eng.
Coordenador do Curso

Prof. Valdir Soldi, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Banca Examinadora:

Prof. Alfredo T. Nunes Pires, Dr.
Universidade Federal de
Santa Catarina

Prof.^a Rosane M. D. Soares, Dr.^a
Universidade Federal do
Rio Grande do Sul

Prof.^a Ana Paula T. Pezzin, Dr.^a
Universidade da Região
de Joinville

Prof. Ricardo Antonio Francisco
Machado, Dr. Eng.
Universidade Federal de
Santa Catarina

Prof. Guilherme M. de O. Barra, Dr. Eng.
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho a Deus, meus pais (Vilson e Irma), minha irmã (Julia), a todos os meus familiares em especial meus avôs e avós; paterno (Olavo e Lída) e materno (Tonin e Olívia) e também, a todas as pessoas que somaram ou multiplicaram minha jornada de trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Nossa Senhora Aparecida, pela iluminação, força e coragem na conclusão do doutorado. Agradeço pelos caminhos percorridos durante esta jornada de bênçãos e descobertas de novos horizontes.

Aos meus pais, Vilson e Irma, e à minha irmã, Julia, pela ajuda e compreensão em todo o tempo de estudo.

Ao prof. Dr. Valdir Soldi, pela confiança, segurança, dedicação, incentivo e competência na orientação do doutorado.

À prof.^a M.Sc. Marly da Silveira Soldi, pela confiança, amizade e por contribuir de forma fundamental na realização da pesquisa.

Aos colegas do POLIMAT/QMC/UFSC e do LCP/ENQ/UFSC, em especial a prof.^a Dr.^a Eng. Silvia Maria Martelli, pelo auxílio nas atividades experimentais.

À empresa Plaszom, Zomer Indústria de Plásticos Ltda, em particular aos Srs. Francisco Zomer, Gleb Berger Zomer e Joelcio Nicoladeli.

Ao profissional Rodrigo Buratto de Souza e aos demais colegas da Plaszom - Unidade III, que contribuíram, direta ou indiretamente, tornando possível a realização deste trabalho.

RESUMO

O descarte indevido dos resíduos sólidos tem gerado grande acúmulo de material nos últimos anos. Os materiais biodegradáveis produzidos a partir de fontes renováveis podem ter um papel fundamental na redução do problema ambiental. Um dos polímeros que tem chamado atenção dos consumidores e das indústrias é o poli(ácido láctico), sigla PLA. O PLA é um polímero termoplástico biodegradável, compostável, atóxico e utilizado nos processos industriais para produção de artigos destinados à aplicação de engenharia, na área têxtil, agricultura e como material de embalagem. No entanto, não foram observados na literatura estudos do PLA com fibra de celulose (*Eucalyptus* spp.) e fibra/talco; tratamento da superfície da fibra com hidróxido de sódio (mercerização) e anidrido acético (acetilação), adição da fibra mercerizada e da fibra acetilada na matriz do PLA, aplicações do polímero com fibra acetilada/nanotubo de caulim (haloisita), fibra acetilada/nanopartícula de dióxido de titânio e nanopartícula de dióxido de titânio/nanotubo de caulim. Nesta pesquisa, a fibra de celulose foi modificada com diferentes soluções de hidróxido de sódio (1%, 5% e 10%) e em etapa seguinte, apenas a fibra resultante da mercerização com 1% de hidróxido de sódio foi tratada com anidrido acético em excesso. Na análise dos tratamentos da superfície da fibra foi verificado maior potencial de aplicação da fibra mercerizada (1% e 5%) com o PLA, devido a melhorias na adesão com a matriz do polímero. No estudo, os biocompósitos e bionanocompósitos foram preparados com matriz de PLA via extrusão e conformação dos filmes por prensagem a quente. Os resultados da caracterização dos filmes mostraram modificações na morfologia, propriedades térmicas, mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água do PLA. A cristalinidade, a temperatura de fusão cristalina e as entalpias de cristalização e fusão do PLA não foram alteradas significativamente com a adição da fibra de celulose, talco, fibra/talco, fibra mercerizada, fibra acetilada, nanopartícula de dióxido de titânio, nanotubo de caulim e adição simultânea dos materiais nanopartícula/nanotubo. As temperaturas de transição vítrea e de cristalização do PLA foram reduzidas, respectivamente, apenas com a adição da fibra acetilada e dos materiais talco, fibra/talco, fibra acetilada, nanotubo de caulim. Na análise da morfologia e das propriedades mecânicas, o efeito da adição no PLA dos materiais 1 g da fibra mercerizada com 1%, 1 g da fibra mercerizada com 5% e 1 g da nanopartícula de dióxido de titânio favoreceram a adesão com a matriz do polímero, apresentando, respectivamente, elevação da tensão na ruptura em 13,7%, 9% e 13,5%.

A permeabilidade ao vapor de água do PLA foi reduzida com a adição de 10 g do talco, 7,5 g da nanopartícula de dióxido de titânio, 7,5 g do nanotubo de caulim e 0,5 g dos materiais nanopartícula/nanotubo, apresentando melhorias, respectivamente, de 16%, 36%, 38% e 11% na matriz do polímero.

Palavras-chave: Biocompósitos. Bionanocompósitos. Poli(ácido láctico).

ABSTRACT

The unsuitable discard of solid waste has generated large accumulation of material in last years. Biodegradable materials made from renewable sources can play an essential role in reducing the exploration of environmental resources. The polymer that has attracted active interest of consumers and industries is poly(lactic acid) (PLA). PLA polymer is a biodegradable thermoplastic, compostable, nontoxic and is used in industrial processes for the production of articles to engineering applications, textiles, agriculture and packaging material. However, were not observed studies in literature with PLA/cellulose fiber (*Eucalyptus* spp.) and PLA/fiber/talc; fiber surface treatment with sodium hydroxide (mercerization) and acetic anhydride (acetylation); PLA application with mercerized fiber, acetylated fiber, acetylated fiber/halloysite nanotube, acetylated fiber/titanium dioxide nanoparticle, titanium dioxide nanoparticle/halloysite nanotube in the polymer matrix. In this search, the cellulose fiber was modified with solutions of sodium hydroxide (1%, 5% and 10%) and the next stage, only the fiber resulting from mercerization treatment (1% of NaOH) was treated with excess acetic anhydride. The treatments surface analysis was observed largest potential application of mercerized fiber (1% and 5% of NaOH) with the PLA, because of improvements in adhesion with the polymer matrix. Poly(lactic acid) biocomposites and bionanocomposites were prepared by extrusion process and the films were prepared by compression molding. The film characterization results showed morphology and thermal, mechanical, water vapor permeability properties changes the PLA matrix. The crystallinity, the melt temperature, crystallization enthalpy and melting enthalpy of PLA were not significantly changed with the addition of cellulose fiber, talc, fiber/talc, mercerized fiber, acetylated fiber, titanium dioxide nanoparticle, halloysite nanotube and addition of the nanoparticle/nanotube. The glass transition temperature and crystallization temperature of PLA were reduced, respectively, with the addition of acetylated fiber and talc, fiber/talc, acetylated fiber, halloysite nanotube. The results of morphology and mechanical properties analysis showed if the addition effect of the materials 1 g of mercerized fiber (1% of NaOH), 1 g of mercerized fiber (5% of NaOH) and 1 g of the titanium dioxide nanoparticle improved adhesion with the PLA matrix and also showed increased tensile stress, respectively, 13.7%, 9% and 13.5%. The water vapor permeability of PLA was reduced with addition of talc (10 g), titanium dioxide nanoparticle (7.5 g), halloysite nanotube (7.5 g) and materials nanoparticle/nanotube

(0.5 g) and showed improvements, respectively, 16%, 36%, 38% and 11% in the polymer matrix.

Keywords: Biocomposites. Bionanocomposites. Poly(lactic acid).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Preparação do biocompósito ou bionanocompósito polimérico.....	28
Figura 2 - Estrutura química do L-ácido láctico (esquerda) e D-ácido láctico (direita).....	30
Figura 3 - Ciclo de vida dos polímeros obtidos a partir do ácido láctico.....	32
Figura 4 - Síntese do PLA a partir do L-ácido láctico e do D-ácido láctico.....	33
Figura 5 - Comparação das temperaturas T_g e T_m do PLA com outros polímeros.....	34
Figura 6 - Comportamento da massa molar (\bar{M}_w) do PLA em função do tempo.....	36
Figura 7 - Modelo de extrusora utilizada no processamento de polímeros.....	37
Figura 8 - Mecanismos da degradação térmica do PLA (A e B).....	38
Figura 9 - Estrutura da fibra vegetal com a micrografia de MEV da fibra de eucalipto.....	41
Figura 10 - Possíveis mecanismos de reação da fibra de sisal nos processos: 10.1 (mercerização), 10.2 (tratamento com agente organossilano), 10.3 (acetilação) e 10.4 (tratamento com permanganato).....	43
Figura 11 - Estrutura do nanotubo de caulim.....	47
Figura 12 - Micrografias de MEV da fibra de celulose (<i>Eucalyptus</i> spp.) com aumento de 330× (a) e 5000× (b).....	50
Figura 13 - Micrografias de MEV do talco com aumento de 330× (c) e 5000× (d).....	51
Figura 14 - Micrografias de MEV da nanopartícula de dióxido de titânio com aumento de 1500× (e) e 50000× (f).....	52
Figura 15 - Micrografias de MEV do nanotubo de caulim com aumento de 330× (g) e 1500× (h).....	53
Figura 16 - Preparação dos biocompósitos e bionanocompósitos (filmes).....	57
Figura 17 - Molde utilizado na confecção dos filmes.....	58
Figura 18 - Espectros da FC (controle) e da FCM (1%, 5% e 10%).....	63
Figura 19 - Espectros contendo FC (controle), FCM-1% e FCA. Seta 1 (estiramento O—H em 3417 cm ⁻¹). Seta 2 (estiramento C—H em 2917 cm ⁻¹). Seta 3 (estiramento C=O em 1755 cm ⁻¹). Seta 4 (deformação	

no plano C—H em 1375 cm^{-1}). Seta 5 (estiramento C—O em 1234 cm^{-1}).....	65
Figura 20 - Espectros sobrepostos da FCM-1% e da FCA. Seta 1 (estiramento O—H em 3417 cm^{-1}). Seta 2 (estiramento C—H em 2917 cm^{-1}). Seta 3 (estiramento C=O em 1755 cm^{-1}). Seta 4 (deformação no plano C—H em 1375 cm^{-1}). Seta 5 (estiramento C—O em 1234 cm^{-1}).....	66
Figura 21 - Curvas TG da FC (controle) e da fibra de celulose modificada.....	67
Figura 22 - Curvas DTG da FC (controle) e da fibra de celulose modificada.....	68
Figura 23 - Curva DTG da FCA com os picos da deconvolução. Pico 1 (degradação do percentual de celulose acetilada $\cong 39\%$). Pico 2 (degradação da celulose).....	69
Figura 24 - Micrografias de MEV da fibra de celulose - A (FC controle), B (FCM-1%, seta 6: região rugosa), C (FCM-5%, setas 7 e 8: fibrilação e seta 9: elevação da região rugosa), D (FCM-10%, setas 10, 11 e 12: rompimentos na superfície da fibra).....	71
Figura 25 - Micrografias de MEV da fibra de celulose - A (FC controle), B (FCM-1%), E (FCA).....	72
Figura 26 - Curvas de DSC dos filmes selecionados no sistema 1 (1ª corrida).....	74
Figura 27 - Micrografias do sistema 1 (PLA/FC/T) - I (100/0/0), II (100/10/0), III (100/0/10), IV (100/10/10). À esquerda imagens de microscopia óptica de luz visível e à direita imagens de microscopia óptica de luz polarizada.....	75
Figura 28 - Curvas de DSC dos filmes selecionados no sistema 2 (1ª corrida).....	77
Figura 29 - Micrografias do sistema 2 (PLA/FCM-NaOH%) - V (100/5-0), VI (100/5-1), VII (100/5-5), VIII (100/5-10). À esquerda imagens de microscopia óptica de luz visível e à direita imagens de microscopia óptica de luz polarizada.....	78
Figura 30 - Curvas de DSC dos filmes selecionados no sistema 3 (1ª corrida).....	80
Figura 31 - Micrografias do sistema 3 (PLA/FCA) - IX (100/1), X (100/5), XI (100/10). À esquerda imagens de microscopia óptica de luz visível e à direita imagens de microscopia óptica de luz polarizada.....	81
Figura 32 - Curvas de DSC dos filmes de PLA/NTiO ₂ selecionados no sistema 4 (1ª corrida).....	82

Figura 33 - Micrografias do sistema 4 (PLA/NTiO ₂ /NC) - XII (100/2,5/0), XIII (100/7,5/0), XIV (100/0/2,5), XV (100/0/7,5), XVI (100/0,50/0,50). À esquerda imagens de microscopia óptica de luz visível e à direita imagens de microscopia óptica de luz polarizada.....	83
Figura 34 - Curvas de DSC dos filmes de PLA/NC selecionados no sistema 4 (1ª corrida).....	84
Figura 35 - Curvas de DSC dos filmes de PLA/NTiO ₂ /NC selecionados no sistema 4 (1ª corrida).....	86
Figura 36 - Tensão máxima dos filmes nos sistemas (1, 2, 3, 4).....	87
Figura 37 - Tensão na ruptura dos filmes nos sistemas (1, 2, 3, 4).....	88
Figura 38 - Deformação específica dos filmes nos sistemas (1, 2, 3, 4).....	90
Figura 39 - Módulo de elasticidade dos filmes nos sistemas (1, 2, 3, 4).....	91
Figura 40 - Micrografias de MEV do sistema 1 (PLA/FC/T) - F (100/0/0); G (100/10/0) - seta 13 (espaço vazio); H (100/0/10) - seta 14 (lamelas do talco) e seta 15 (aglomerado das lamelas do talco); I (100/10/10) - seta 16 (fibra de celulose) e seta 17 (talco).....	98
Figura 41 - Micrografias de MEV do sistema 2 (PLA/FCM-NaOH%) - J (100/1-1) - setas 18 e 19 (adesão da FCM com a matriz do PLA); K (100/1-5) - seta 20 (adesão da FCM com a matriz do PLA); L (100/10-10) - seta 21 (espaços vazios), seta 22 (aglomerado da FCM) e seta 23 (fratura frágil).....	99
Figura 42 - Micrografias de MEV do sistema 3 (PLA/FCA/NC/NTiO ₂) - M (100/10/0/0) - seta 24 (aglomerado da FCA); N e O (100/10/1/0) - setas 25 e 26 (FCA), seta 27 (nanotubo de caulim); P e Q (100/10/0/1) - seta 28 (FCA) e seta 29 (nanopartícula de TiO ₂).....	101
Figura 43 - Micrografias de MEV do sistema 4 (PLA/NTiO ₂ /NC) - R e S (100/1/0); T e U (100/0/1) - seta 30 (aglomerado do nanotubo de caulim); V e X (100/0,5/0,5) - seta 31 (aglomerado da nanopartícula de TiO ₂ e do NC).....	102
Figura 44 - PVA dos filmes selecionados nos sistemas (1, 2, 3, 4).....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - T_g e T_m do PLA de acordo com a proporção de copolímero.	35
Tabela 2 - Propriedades do material PLA (2003D).....	49
Tabela 3 - Propriedades da fibra de celulose.....	50
Tabela 4 - Propriedades do talco.....	51
Tabela 5 - Propriedades da nanopartícula de dióxido de titânio.....	52
Tabela 6 - Propriedades do nanotubo de caulim.....	53
Tabela 7 - Sistemas contendo os tratamentos da pesquisa (formulações).....	55
Tabela 8 - Análise termogravimétrica da FC (controle) e da fibra de celulose modificada.....	67
Tabela 9 - Propriedades térmicas do PLA, FC (controle) e talco (1ª corrida).....	73
Tabela 10 - Propriedades térmicas do PLA, FC (controle) e FCM-NaOH% (1ª corrida).....	76
Tabela 11 - Propriedades térmicas do PLA e da FCA (1ª corrida).....	79
Tabela 12 - Propriedades térmicas do PLA, NTiO ₂ e NC (1ª corrida).....	82
Tabela 13 - Propriedades mecânicas do sistema 1 (PLA/FC/T).....	89
Tabela 14 - Propriedades mecânicas do sistema 2 (PLA/FCM-NaOH%).....	92
Tabela 15 - Propriedades mecânicas do sistema 3 (PLA/FCA/NC/NTiO ₂).....	93
Tabela 16 - Propriedades mecânicas do sistema 4 (PLA/NTiO ₂ /NC)....	94
Tabela 17 - Permeabilidade ao vapor de água dos filmes selecionados no sistema 1.....	104
Tabela 18 - Permeabilidade ao vapor de água dos filmes selecionados no sistema 2.....	105
Tabela 19 - Permeabilidade ao vapor de água dos filmes selecionados no sistema 3.....	106
Tabela 20 - PVA dos filmes de PLA/NTiO ₂ selecionados no sistema 4.....	106
Tabela 21 - PVA dos filmes de PLA/NC selecionados no sistema 4....	107
Tabela 22 - PVA dos filmes de PLA/NTiO ₂ /NC selecionados no sistema 4.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA - Análise de variância
ASTM - American Society for Testing and Materials
ATR - Refletância total atenuada
CO - Monóxido de carbono
CO₂ - Dióxido de carbono
D - Dextrógiro
DSC - Calorimetria diferencial de varredura
DTG - Termogravimetria derivativa
 ΔH_c - Variação da entalpia de cristalização
 ΔH_m - Variação da entalpia de fusão
 ΔH_0 - Variação da entalpia de fusão do polímero 100% cristalino
FC - Fibra de celulose
FCA - Fibra de celulose acetilada
FCM - Fibra de celulose mercerizada
FCM-NaOH% - Fibra de celulose mercerizada-concentração da solução de hidróxido de sódio
FTIR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
KBr - Brometo de potássio
KMnO₄ - Permanganato de potássio
L - Levogiro
L/D - Comprimento/Diâmetro
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-FEG - Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo
 \bar{M}_n - Massa molar média em número
 \bar{M}_w - Massa molar média em massa
NaOH - Hidróxido de sódio
NC - Nanotubo de caulim
NTiO₂ - Nanopartícula de dióxido de titânio
PA12 - Poliamida 12
PA6 - Poliamida 6
PCL - Policaprolactona
PDLLA - Copolímero de poli(D,L-ácido láctico)
PE - Polietileno
PEAD - Polietileno de alta densidade
PET - Poli(tereftalato de etileno)
PHB - Poli(hidroxibutirato)
PLA - Poli(ácido láctico)
PLLA - Copolímero de poli(L-ácido láctico)

PP - Polipropileno
PS - Poliestireno (PS)
PTFE - Politetrafluoretileno
PVA - Permeabilidade ao vapor de água
PVC - Poli(cloreto de vinila)
T - Talco
 T_c - Temperatura de cristalização
 T_g - Temperatura de transição vítrea
TG - Termogravimetria
TGA - Análise termogravimétrica
 TiO_2 - Dióxido de titânio
 T_m - Temperatura de fusão cristalina
 T_{m1} - Temperatura de fusão cristalina (pico 1)
 T_{m2} - Temperatura de fusão cristalina (pico 2)
UR - Umidade relativa
UV - Ultravioleta
WVTR - Taxa de transmissão de vapor de água
 X_c - Cristalinidade
 ϕ - fração da massa do material

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	23
1.1 OBJETIVOS.....	24
1.1.1 Objetivo geral.....	24
1.1.2 Objetivos específicos.....	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	27
2.2 BIOCOMPÓSITO E BIONANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO.....	28
2.3 POLI(ÁCIDO LÁCTICO) - PLA.....	29
2.3.1 Síntese do PLA.....	31
2.3.2 Propriedades térmicas do PLA.....	33
2.3.3 Processamento do PLA (secagem).....	35
2.3.4 Processamento do PLA (extrusão).....	36
2.3.5 Biocompósitos de poli(ácido láctico).....	39
2.3.6 Bionanocompósitos de poli(ácido láctico).....	39
2.4 BIOCOMPÓSITO DE PLA/FIBRA DE CELULOSE.....	40
2.5 BIOCOMPÓSITO DE PLA/TALCO.....	44
2.6 BIONANOCOMPÓSITO DE PLA/NANOPARTÍCULA DE DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	45
2.7 BIONANOCOMPÓSITO DE PLA/NANOTUBO DE CAULIM.....	46
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	49
3.1 MATERIAIS.....	49
3.2 TRATAMENTOS DA FIBRA DE CELULOSE (<i>Eucalyptus</i> spp.).....	53
3.2.1 Mercerização da fibra de celulose.....	53
3.2.2 Acetilação da fibra de celulose.....	54
3.3 PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS.....	55
3.4 PREPARAÇÃO DOS BIOCOMPÓSITOS E BIONANOCOMPÓSITOS (FILMES).....	57
3.5 CARACTERIZAÇÃO.....	59
3.5.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	59
3.5.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	59
3.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	60
3.5.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	60
3.5.5 Microscopia óptica de luz visível e polarizada.....	60
3.5.6 Ensaio mecânico de resistência à tração.....	61
3.5.7 Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	62
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63

4.1	CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE CELULOSE (<i>Eucalyptus</i> spp.) MODIFICADA NOS PROCESSOS DE MERCERIZAÇÃO E ACETILAÇÃO.....	63
4.2	EFEITO DA MERCERIZAÇÃO E ACETILAÇÃO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DA FIBRA DE CELULOSE.....	66
4.3	EFEITO DA MERCERIZAÇÃO E ACETILAÇÃO NA MORFOLOGIA DA FIBRA DE CELULOSE.....	70
4.4	PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS BIOCOMPÓSITOS E BIONANOCOMPÓSITOS.....	73
4.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS BIOCOMPÓSITOS E BIONANOCOMPÓSITOS.....	86
4.6	MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DOS BIOCOMPÓSITOS E BIONANOCOMPÓSITOS.....	96
4.7	PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA DOS BIOCOMPÓSITOS E BIONANOCOMPÓSITOS.....	103
5	CONCLUSÃO.....	109
	REFERÊNCIAS.....	111
	APÊNDICE A - Propriedades mecânicas do sistema 1 (tensão máxima, tensão na ruptura, deformação específica e módulo de elasticidade).....	135
	APÊNDICE B - Propriedades mecânicas do sistema 2 (tensão máxima, tensão na ruptura, deformação específica e módulo de elasticidade).....	141
	APÊNDICE C - Propriedades mecânicas do sistema 3 (tensão máxima, tensão na ruptura, deformação específica e módulo de elasticidade).....	147
	APÊNDICE D - Propriedades mecânicas do sistema 4 (tensão máxima, tensão na ruptura, deformação específica e módulo de elasticidade).....	153
	APÊNDICE E - Permeabilidade ao vapor de água dos filmes selecionados no sistema 1.....	159
	APÊNDICE F - Permeabilidade ao vapor de água dos filmes selecionados no sistema 2.....	161
	APÊNDICE G - Permeabilidade ao vapor de água dos filmes selecionados no sistema 3.....	163
	APÊNDICE H - Permeabilidade ao vapor de água dos filmes selecionados no sistema 4.....	165

1 INTRODUÇÃO

O descarte indevido de resíduos sólidos, como por exemplo, dos artigos ou peças de polímeros também conhecidos como plásticos, tem gerado grande acúmulo de material nos últimos anos. Como a maioria dos polímeros sintéticos é de origem fóssil e não renovável, os materiais biodegradáveis produzidos a partir de fontes renováveis podem ter um papel fundamental na redução do problema ambiental gerado pelo descarte dos resíduos plásticos no ambiente.

Observando o crescimento de um novo e promissor mercado consumidor com maior sensibilidade pela preservação dos recursos naturais, as indústrias estão substituindo as tradicionais matérias primas por fontes renováveis ou menos agressivas ao meio ambiente (LEAO et al., 2009). Devido à procura de produtos ambientalmente corretos, os polímeros biodegradáveis estão sendo utilizados em aplicações industriais, como por exemplo, no setor de embalagens para alimentos.

Um dos polímeros que tem chamado atenção dos consumidores e das indústrias é o poli(ácido láctico), sigla PLA. O material é produzido a partir de recursos renováveis, como amido de milho ou cana de açúcar (COURGNEAU et al., 2011; SANSONE et al., 2012). O PLA é um polímero termoplástico biodegradável, compostável, atóxico e utilizado nos processos industriais (AURAS; HARTE; SELKE, 2004a) para produção de artigos destinados à aplicação de engenharia, na área têxtil (DRUMRIGHT; GRUBER; HENTON, 2000; MURARIU et al., 2008; NAMPOOTHIRI; NAIR; JOHN, 2010; PLATT, 2006; RAVENSTIJN, 2010), agricultura, como material de embalagem e também, em dispositivos biomédicos devido à biocompatibilidade do polímero (SÖDERGÅRD; STOLT, 2002).

O PLA é processado facilmente para a confecção de peças, apresenta alta resistência à tração, elevado módulo de elasticidade, boa transparência, além de ser um polímero reciclável e de fonte renovável. Devido a essas características, o PLA tem sido considerado um polímero promissor no desenvolvimento de novos produtos, tecnologias ou inovações pela combinação com outros materiais alternativos, como por exemplo, fibras (de vidro, celulose reciclada, bambu, seda) (CHEUNG et al., 2008; HUDA et al., 2005; HUDA et al., 2006; LEE; WANG, 2006), talco (JAIN et al., 2010), nanopartícula de dióxido de titânio (MENG et al., 2011) e nanotubo de caulim (GORRASI et al., 2014).

No entanto, não foram observados na literatura estudos do PLA com fibra de celulose (*Eucalyptus* spp.) e fibra/talco; tratamento da

superfície da fibra de celulose com hidróxido de sódio (mercerização) e anidrido acético (acetilação), adição da fibra mercerizada e da fibra acetilada na matriz do PLA. Além disso, também não foram observados estudos do PLA com fibra acetilada/nanotubo de caulim (haloisita) e fibra acetilada/nanopartícula de dióxido de titânio; e aplicações do PLA/nanopartícula de dióxido de titânio/nanotubo de caulim.

Neste estudo, o PLA foi utilizado na preparação e caracterização dos novos biocompósitos e bionanocompósitos como alternativa tecnológica aos polímeros convencionais derivados de fonte não renovável como o petróleo, para proporcionar aos pesquisadores e as indústrias novas possibilidades de aplicações com o polímero biodegradável. Dessa maneira, foram avaliados os efeitos da adição de fibra de celulose (não modificada, mercerizada e acetilada), talco, nanopartícula de dióxido de titânio e nanotubo de caulim na morfologia, propriedades térmicas, mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água do PLA.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Preparar e caracterizar biocompósitos e bionanocompósitos com matriz de poli(ácido láctico) utilizando-se fibra de celulose (não modificada, mercerizada e acetilada), talco, nanopartícula de dióxido de titânio e nanotubo de caulim (haloisita).

1.1.2 Objetivos específicos

- Modificar e caracterizar a superfície da fibra de celulose (*Eucalyptus* spp.) com hidróxido de sódio e anidrido acético.
- Avaliar o efeito dos processos de mercerização e acetilação nas propriedades térmicas e morfologia da fibra de celulose.
- Realizar planejamento experimental com os materiais poli(ácido láctico), fibra de celulose (não modificada, mercerizada e acetilada), talco, nanopartícula de dióxido de titânio e nanotubo de caulim.
- Preparar e caracterizar biocompósitos com PLA, fibra de celulose (não modificada, mercerizada e acetilada), talco e bionanocompósitos com PLA, fibra de celulose acetilada, nanopartícula de dióxido de titânio e nanotubo de caulim.

- Investigar o efeito da adição de fibra de celulose (não modificada, mercerizada e acetilada), talco, nanopartícula de dióxido de titânio e nanotubo de caulim na morfologia, propriedades térmicas, mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água do PLA.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

A utilização dos polímeros biodegradáveis é vista como uma de muitas estratégias para minimizar o impacto ambiental gerado pelo descarte indevido dos polímeros sintéticos originados de fonte não renovável como o petróleo (KIJCHAVENGKUL et al., 2006). No polímero biodegradável pelo menos uma etapa do processo de degradação é através do metabolismo que ocorre naturalmente na presença de microrganismos. Em condições adequadas de umidade, temperatura e disponibilidade de oxigênio, a biodegradação conduz à fragmentação ou desintegração do polímero de origem biológica sem a liberação de resíduos tóxicos ou nocivos para o ambiente (CHANDRA; RUSTGI, 1998). Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados conforme sua origem, sendo apresentadas as seguintes definições (DOI; STEINBÜCHEL, 2004; KAPLAN, 1998; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005; STEINBÜCHEL, 2004):

- Polímeros extraídos ou removidos diretamente da biomassa (polissacarídeos, proteínas, polipeptídeos, polinucleotídeos);
- Polímero como o poli(ácido láctico), obtido por síntese química clássica a partir de monômeros de origem biológica e renovável;
- Polímeros produzidos por microrganismos ou bactérias geneticamente modificadas (polihidroxibutirato, celulose bacteriana, goma xantana, entre outros).

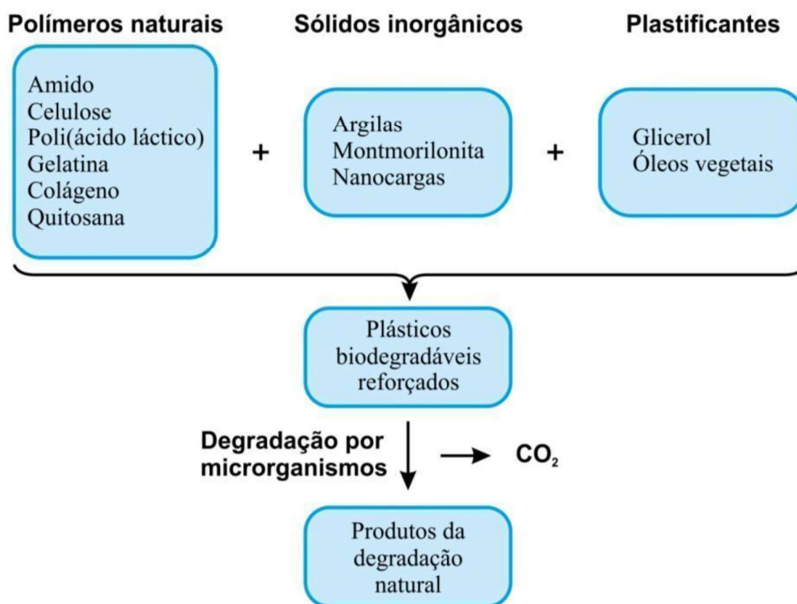
Os polímeros biodegradáveis apresentam propriedades promissoras para aplicações nos setores automobilístico, biomédico e de embalagem. Alguns polímeros biodegradáveis como o poli(ácido láctico) (PLA), a policaprolactona (PCL) e o poli(hidroxibutirato) (PHB) podem ser utilizados para a fabricação de artigos ou peças com os equipamentos disponíveis nas indústrias de transformação. O PLA é um poliéster biodegradável originado de recursos renováveis e tem sido utilizado em aplicações de embalagens para alimentos como copos e filmes descartáveis (AURAS; SINGH; SINGH, 2006). O PCL é um poliéster termoplástico biodegradável, sintetizado a partir do petróleo (GROSS; KALRA, 2002) e aplicado em sistemas controlados de liberação de fármacos (PIGŁOWSKI; KIERSNOWSKI, 2006). O poli(hidroxibutirato) (PHB), obtido naturalmente de um poliéster linear

(β -hidroxiácido), também tem sido utilizado na produção de embalagens (ROSA et al., 2004).

2.2 BIOCOMPÓSITO E BIONANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO

A Figura 1 apresenta de forma simplificada as principais etapas envolvidas na preparação do biocompósito ou do bionanocompósito polimérico.

Figura 1 - Preparação do biocompósito ou bionanocompósito polimérico.



Fonte: Adaptado de Sozer e Kokini (2009).

O compósito polimérico é obtido a partir da formulação de um polímero com carga orgânica e/ou inorgânica. Conforme apresentado na Figura 1, o biocompósito polimérico é um material híbrido obtido pela adição de carga na matriz do polímero biodegradável. De acordo com Shibata et al. (2003), biocompósitos de polímero biodegradável e fibras naturais têm chamado atenção de pesquisadores devido à necessidade da preservação dos recursos naturais.

Os nanocompósitos com matriz de polímero biodegradável, também chamados de bionanocompósitos, correspondem aos materiais híbridos nanoestruturados com melhores propriedades térmicas, mecânicas e de barreira em relação aos biocompósitos constituídos por cargas em escala micrométrica (ALEXANDRE et al., 2001; DARDER et al., 2007; JAKUBINEK et al., 2006; KHARE; DESHMUKH, S., 2006; LI et al., 2001).

2.3 POLI(ÁCIDO LÁCTICO) - PLA

Os polímeros termoplásticos apresentam baixa temperatura de processamento em comparação aos materiais cerâmicos ou metálicos, podem ser soldados com o aquecimento e transformados com facilidade em artigos ou peças de diferentes formatos. Atualmente, a maioria dos polímeros sintéticos são derivados de fontes não renováveis, como petróleo bruto e gás natural. Enquanto alguns polímeros são reciclados e reutilizados, grande parte desses materiais tem como destino aterros sanitários (EPA, 2005).

O poli(ácido láctico) é um polímero compostável e derivado de fontes renováveis como amido e açúcar. Até a última década, em função do seu alto custo, massa molar limitada e pequena disponibilidade do polímero no mercado, os principais usos do PLA foram restritos a aplicações médicas como implantes de dispositivos, suportes de tecidos e suturas internas. No entanto, com o surgimento de novas técnicas foi possível produzir o PLA com alta massa molar e baixo custo, contribuindo assim, para a ampliação do uso do polímero (DATTA; HENRY, 2006).

Como o PLA é compostável e derivado de fontes sustentáveis, o polímero tem sido considerado um material promissor para reduzir o problema social do destino dos resíduos sólidos (AURAS; HARTE; SELKE, 2004a; GARLOTTA, 2001). Por apresentar baixa toxicidade (CONN et al., 1995), além das suas características que favorecem o meio ambiente, o PLA tem se tornado um material adequado para uso em embalagens de alimentos e também, em outros produtos ou artigos de consumo (WEBER et al., 2002).

O PLA pertence à família dos poliésteres alifáticos derivados de ácidos α -hidróxi. A molécula do ácido láctico (α -ácido 2-hidroxipropionóico), usado como matéria prima na síntese do polímero PLA, é um isômero antípoda óptico enantiomorfo ou molécula quiral, que existe na forma de dois estereoisômeros L- (levógiro) e D- (dextrógiro) ácido láctico, conforme mostra a Figura 2. Dependendo

da proporção dos estereoisômeros, o PLA pode apresentar diferentes propriedades, o que permite uma produção diversificada para que o polímero atenda a determinados requisitos de aplicação. Em relação aos polímeros à base de petróleo, o PLA apresenta razoáveis propriedades óticas, físicas, mecânicas e de barreira (AURAS et al., 2003), como por exemplo, os coeficientes de permeabilidade ao CO₂, O₂, N₂ e H₂O do PLA são menores que o do poliestireno (PS), porém superior ao poli(tereftalato de etileno) (PET) (AURAS; HARTE; SELKE, 2004b; AURAS; SINGH; SINGH, 2005; LEHERMEIER; DORGAN; WAY, 2001).

As propriedades de barreira do PLA a solventes orgânicos, tais como acetato de etila e D-limoneno (1-metil-4-isopropenilciclohexeno-1), são comparáveis ao PET. Mecanicamente, o PLA não orientado é muito frágil, mas possui boa resistência e rigidez. O PLA orientado apresenta desempenho comparável ao PET e superior ao PS orientado (AURAS; SINGH; SINGH, 2005). Os módulos de tensão e flexão do PLA são superiores ao do polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP) e PS, no entanto, comparando-se a resistência ao impacto Izod e a elongação na ruptura dos mesmos materiais, os valores do PLA são inferiores (AURAS; HARTE; SELKE, 2006).

Figura 2 - Estrutura química do L-ácido láctico (esquerda) e D-ácido láctico (direita).



Fonte: Adaptado de Auras, Harte e Selke (2004a).

As principais técnicas para a transformação do polímero PLA em diferentes artigos ou peças são realizadas via processos de fusão. Estes processos envolvem o aquecimento do polímero acima do seu ponto de fusão, moldando-o conforme a forma desejada e resfriando-o para que o material adquira estabilidade dimensional. Assim, compreender o comportamento térmico, a cristalização e a reologia do polímero é fundamental para otimizar o processo e a qualidade da peça plástica. O PLA tem sido utilizado nos processos de moldagem por injeção para

produção de talheres descartáveis, extrusão de filmes orientados, termoformagem de copos e recipientes, injeção-sopro de garrafas, extrusão de filmes planos e fusão por estiramento das fibras para fios, tecidos e tapetes (MAKING... 2006; PLA... 2007; WEBER et al., 2002). O PLA pode ser usado em outras aplicações menos convencionais, como nas partes externas de *notebooks* (COMPLETE... 2006; KIMURA; HORIKOSHI, 2005; MAKING... 2006; SERIZAWA; INOUE; IJI, 2006).

2.3.1 Síntese do PLA

O ácido láctico, molécula usada como matéria prima na síntese do PLA, pode ser produzido pela fermentação de carboidratos ou por síntese química. Atualmente, a maior parte da produção do ácido láctico é baseada na rota de fermentação. Estudos realizados por Datta e Henry (2006) apresentaram inúmeras técnicas de purificação do ácido láctico e do lactídeo.

A Figura 3 apresenta um modelo com o ciclo de vida dos polímeros obtidos a partir do ácido láctico.

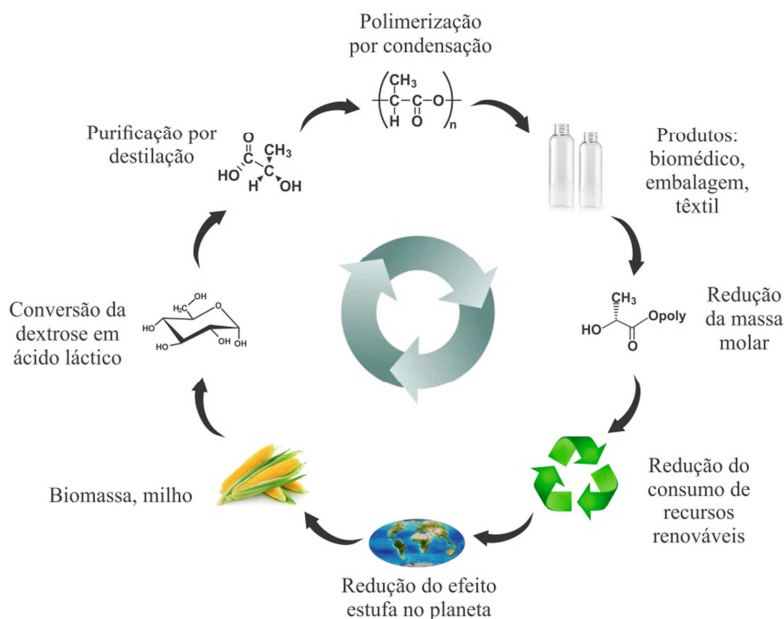
A produção do PLA apresenta algumas vantagens, como por exemplo, consumo de dióxido de carbono (DORGAN et al., 2001), economia significativa de energia (BOGAERT; COSZACH, 2000), a matéria prima utilizada na produção do polímero pode ser obtida a partir de fonte renovável de origem agrícola (milho) (HOLLAND; TIGHE, 1995; GEWIN, 2003; SAWYER, 2003) e também, beneficiar o desenvolvimento econômico da região por meio dos resultados obtidos com a agricultura.

Um dos principais motivos para a recente expansão do uso do PLA está relacionado à produção econômica desse polímero com alta massa molar ($\geq 100000 \text{ g mol}^{-1}$). O PLA pode ser sintetizado por métodos como policondensação direta do ácido láctico, condensação por desidratação azeotrópica, e/ou polimerização através da formação de lactídeo (Figura 4). Em geral, o PLA com elevada massa molar é produzido via rota sintética de polimerização por abertura do anel do lactídeo (AURAS; HARTE; SELKE, 2004a; GARLOTTA, 2001; IKADA; TSUJI, 2000).

O PLA disponível comercialmente é um copolímero de poli(L-ácido láctico) (PLLA) e poli(D,L-ácido láctico) (PDLLA), produzido, respectivamente, a partir do L-lactídeo e D,L-lactídeo. O L-isômero constitui a principal fração do PLA derivado de fontes renováveis, pois é a forma mais comum em que se encontra o ácido

lático na natureza. Dependendo da composição óptica ativa L- e D,L-enantiômeros, o PLA apresenta três formas de cristalização (α , β , γ). A estrutura α - é a mais estável, apresenta temperatura de fusão cristalina, T_m de 185°C e a estrutura β - tem T_m de 175°C (AURAS; HARTE; SELKE, 2004a).

Figura 3 - Ciclo de vida dos polímeros obtidos a partir do ácido lático.

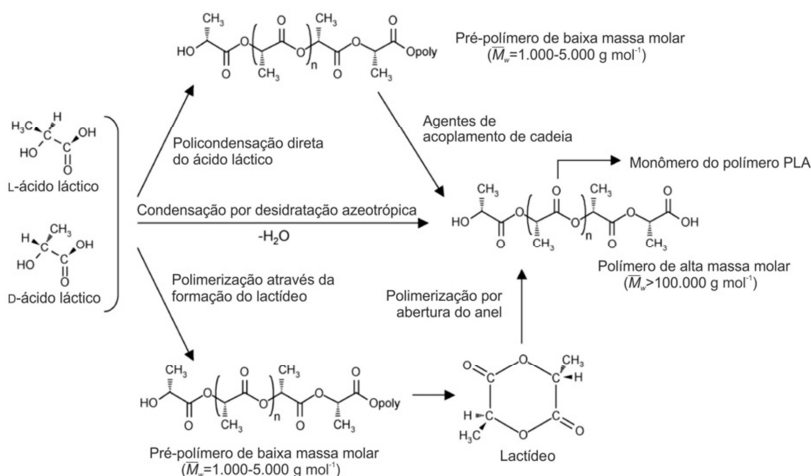


Fonte: Adaptado de Hartmann e Whiteman (2000).

A pureza óptica do PLA influencia consideravelmente nas propriedades estruturais, térmicas, mecânicas e de barreira do polímero (BIGG, 1996; HUTCHINSON et al., 2006; PYDA; BOPP, 2004; SARASUA et al., 2005; TSUJI et al., 2006; TSUJI; IKADA, 1996; URAYAMA; MOON; KIMURA, 2003). De acordo com a literatura, o PLA constituído por mais de 90% de L-isômero, apresenta maior cristalinidade, temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão cristalina (T_m) (DORGAN et al., 2005; TSUJI; IKADA, 1996; URAYAMA; MOON; KIMURA, 2003).

Estudos mostraram que quando as impurezas ópticas dos filmes de PLLA variam de 0-50%, são insignificantes e não afetam a taxa de transmissão de vapor de água (WVTR) no polímero, no entanto, os valores do WVTR diminuem com o aumento da cristalinidade dos filmes em uma escala de 0-20% (TSUJI et al., 2006). Dessa maneira, deve ser realizada seleção apropriada do PLA em função do processamento do polímero. Normalmente, os componentes que necessitam de resistência ao calor, podem ser moldados por injeção utilizando-se PLA contendo até 1% de D-isômero. Como alternativa, agentes nucleantes podem ser adicionados para melhorar a cristalinidade em ciclos de moldagem relativamente pequenos. No entanto, o PLA com D-isômero entre 4-8% é mais adequado para produtos termoformados, extrudados e moldados por sopro (pré-formas), uma vez que o processamento é favorecido utilizando-se material com menor cristalinidade (DRUMRIGHT; GRUBER; HENTON, 2000).

Figura 4 - Síntese do PLA a partir do L-ácido láctico e do D-ácido láctico.



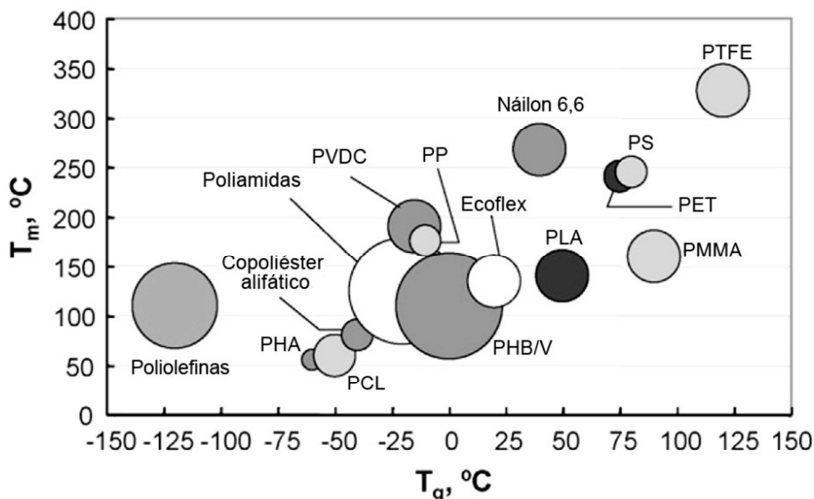
Fonte: Adaptado de Auras, Harte e Selke (2004a).

2.3.2 Propriedades térmicas do PLA

Semelhante a muitos polímeros termoplásticos, o PLA semicristalino apresenta T_g e T_m . Acima da T_g ($\approx 58^\circ\text{C}$), o PLA mostra um comportamento borrachoso e abaixo dessa temperatura, torna-se

vítreo, porém ainda é capaz de ser estirado até que seja resfriado a temperatura de transição β que é de aproximadamente -45°C , comportando-se como um polímero frágil (HENTON et al., 2005). A comparação dos valores das temperaturas T_g e T_m do PLA com outros polímeros pode ser observada na Figura 5.

Figura 5 - Comparação das temperaturas T_g e T_m do PLA com outros polímeros.



Fonte: Adaptado de Lim, Auras e Rubino (2008).

A Tabela 1 mostra as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão cristalina (T_m) do PLA produzido com diferentes proporções de copolímero. As propriedades físicas, mecânicas e de barreira do polímero são dependentes da morfologia do estado sólido e da cristalinidade do PLA. Dessa maneira, o comportamento da cristalização tem sido estudado detalhadamente por alguns pesquisadores (GARLOTTA, 2001; HARTMANN, 1999; KAWASHIMA et al., 2004; KISTER et al., 1995; KISTER; CASSANAS; VERT, 1998; KISHORE; VASANTHAKUMARI, 1988; KISHORE; VASANTHAKUMARI; PENNINGS, 1984; SARASUA et al., 2005).

Tabela 1 - T_g e T_m do PLA de acordo com a proporção de copolímero.

Proporção de copolímero	T_g (°C)	T_m (°C)
100/0 (L/D,L)-PLA	63	178
95/5(L/D,L)-PLA	59	164
90/10 (L/D,L)-PLA	56	150
85/15 (L/D,L)-PLA	56	140
80/20 (L/D,L)-PLA	56	125

Fonte: Adaptado de Bigg (1996).

2.3.3 Processamento do PLA (secagem)

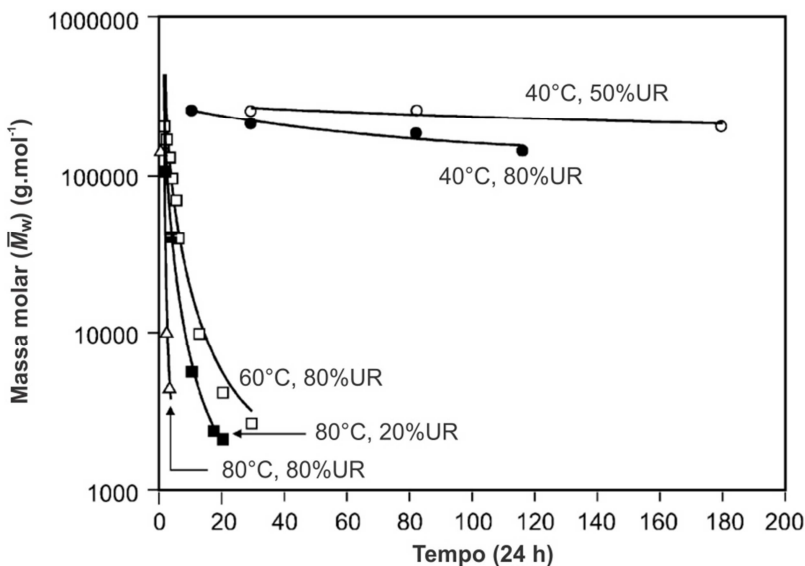
Antes de iniciar o processamento via fusão, o PLA deve ser seco para evitar hidrólise do polímero que poderia comprometer as propriedades do material em função da redução da massa molar. NatureWorks®, um dos principais fornecedores do PLA, recomenda que antes do processamento por extrusão, o material deve apresentar umidade residual inferior a 250 ppm (0,025% em massa). No entanto, caso o PLA for processado em temperatura próxima a 240°C ou com longo tempo de residência, os grânulos do material devem ser secos até atingir umidade residual inferior a 50 ppm para conservar a massa molar do polímero (NATUREWORKS, 2005b; NATUREWORKS, 2006).

De acordo com Henton et al. (2005), o PLA disponível comercialmente apresenta grânulos cristalinos, permitindo a secagem do material em temperaturas elevadas, no entanto, os grânulos amorfos devem ser secos abaixo da T_g ($\cong 60^\circ\text{C}$), de modo a evitar aglomeração e entupimento do secador. Considerando-se que a degradação do PLA é influenciada pela presença de calor e umidade, o polímero deve ser armazenado em ambiente com controle de temperatura e umidade relativa.

A Figura 6 apresenta o comportamento da massa molar média em massa (\bar{M}_w) do PLA amorfo em função do tempo e com a influência da temperatura e umidade relativa (UR). Na análise da Figura 6, observou-se que a massa molar (\bar{M}_w) do PLA pode ser reduzida drasticamente em menos de um mês, quando o polímero foi exposto a 60°C e 80% UR. Além disso, a Figura 7 também mostrou que a massa molar (\bar{M}_w) do PLA manteve-se constante durante um período de 6 meses, quando o polímero foi submetido a 40°C e 50% UR. Portanto, a massa molar do PLA pode ser reduzida com a influência da

temperatura e/ou da umidade relativa em função do tempo de permanência do polímero em determinado ambiente.

Figura 6 - Comportamento da massa molar () do PLA em função do tempo.



Fonte: Adaptado de Henton et al. (2005).

2.3.4 Processamento do PLA (extrusão)

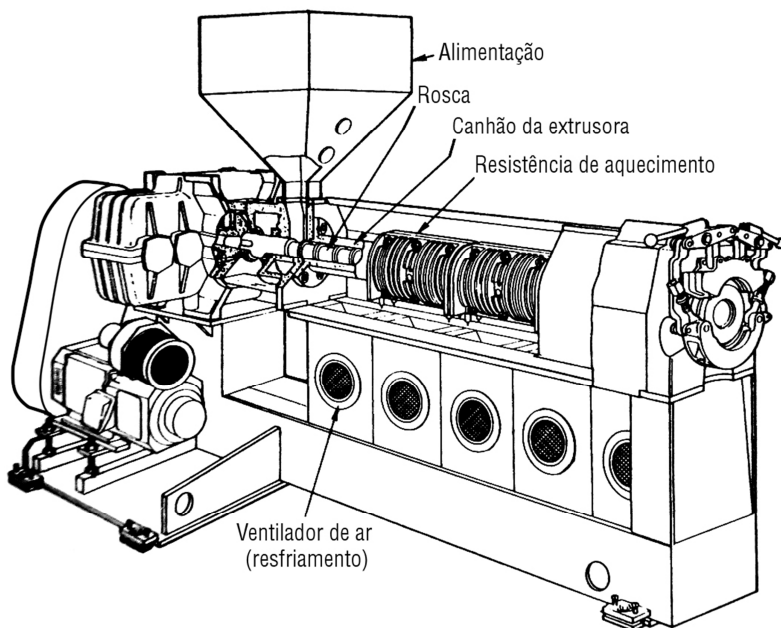
A extrusão é uma das tecnologias de processamento via fusão utilizada na transformação contínua do PLA. A extrusora de plastificação é parte integrante dos equipamentos de moldagem por extrusão e injeção. O PLA utilizado comercialmente pode ser processado através da extrusora com rosca única de razão L/D entre 24-30. Como por exemplo, a rosca da extrusora utilizada no processamento do polímero PET, apresenta baixa taxa de cisalhamento para minimizar a degradação do polímero e, consequentemente, evitar a formação de acetaldeído. A configuração da extrusora do PET também é apropriada para o processamento do PLA (MAKING... 2006).

Outro importante parâmetro da rosca é a razão de compressão, que é a razão medida da profundidade do filete da rosca entre a seção de alimentação e a seção de fusão do material. Quanto mais elevada é a

razão de compressão da rosca, maior é o aquecimento gerado por cisalhamento. A razão de compressão recomendada para o processamento do PLA está na faixa de 2-3 (NATUREWORKS, 2005a).

De acordo com Lim, Auras e Rubino (2008), no processamento via extrusão, os grânulos do PLA são alimentados no reservatório localizado na extremidade inicial do canhão da extrusora (Figura 7). A combinação do aquecimento gerado pelas resistências e pelo calor de fricção fornece energia térmica suficiente para elevar o PLA acima do ponto de fusão (170-180°C). Na extrusora, o ponto de aquecimento é normalmente fixado em 200-210°C para garantir a fusão de todas as fases cristalinas e atingir a viscosidade de processamento do polímero.

Figura 7 - Modelo de extrusora utilizada no processamento de polímeros.



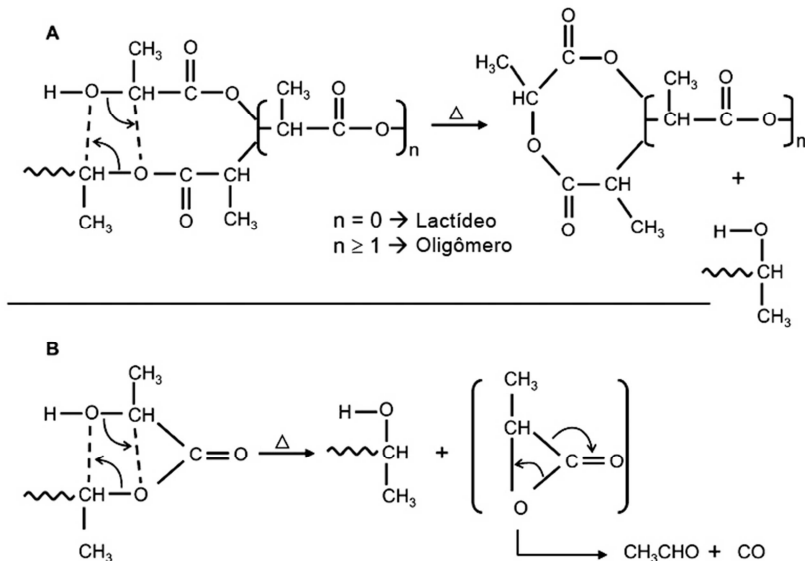
Fonte: Adaptado de Belofsky (1995).

Um dos inconvenientes do processamento do PLA no estado fundido é a tendência que o material apresenta em sofrer degradação térmica em função da temperatura de processamento e do tempo de residência do polímero na extrusora (TAUBNER; SHISHOO, 2001).

Em geral, a degradação térmica do PLA pode ocorrer devido a hidrólise provocada pela presença de traços de água; transesterificação intramolecular resultando na formação de monômeros e oligômeros de lactídeo de baixa ; oxidação por cisão aleatória da cadeia principal e transesterificação intermolecular para monômeros e ésteres oligoméricos (SÖDERGÅRD; STOLT, 2002).

De acordo com Kopinke et al. (1996), acima de 200°C o PLA pode degradar-se com o deslocamento intramolecular e intermolecular de ésteres, *cis*-eliminação, reações radicalar e não radicalar combinadas, resultando na formação de CO, CO₂, acetaldeído e metilcetona. No entanto, segundo Mcneill e Leiper (1985), a degradação térmica do PLA é uma reação não radicalar envolvendo um éster por meio da transferência de —OH no final da cadeia. Dependendo do ponto da cadeia principal onde ocorre a reação, os produtos resultantes podem ser uma molécula de lactídeo e um anel de oligômero conforme apresentado na Figura 8 (mecanismo A) ou acetaldeído mais monóxido de carbono, indicado pelo mecanismo B.

Figura 8 - Mecanismos da degradação térmica do PLA (A e B).



Fonte: Adaptado de Mcneill e Leiper (1985).

Apesar de o acetaldeído ser considerado atóxico e estar presente naturalmente em muitos alimentos, os resíduos gerados durante o processamento por fusão do PLA devem ser minimizados, principalmente se o polímero for utilizado para a produção de embalagens destinadas a entrar em contato com alimentos. A migração do acetaldeído das embalagens para os alimentos pode alterar o sabor, afetando as propriedades organolépticas do produto (BASHIR et al., 2002; SUGAYA et al., 2001; VILLAIN; COUDANE; VERT, 1994).

2.3.5 Biocompósitos de poli(ácido láctico)

O PLA apresenta módulo de elasticidade e resistência à tração comparável aos polímeros à base de petróleo, porém o PLA possui menor resistência térmica e ao impacto. Comercialmente, o PLA é mais caro que os polímeros termoplásticos convencionais. Para superar essas limitações, estudos mostraram que materiais de origem biológica, minerais e outros polímeros estão sendo adicionados ao PLA para produzir biocompósitos com o objetivo de melhorar as propriedades do polímero (MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000; YU, L; DEAN; LI, 2006).

Em particular, fibras naturais, amidos e proteínas têm atraído grande interesse para reforçar o PLA, pois esses materiais são provenientes de recursos renováveis e encontram-se disponível em grande quantidade no meio ambiente (LIM; AURAS; RUBINO, 2008). De acordo com a literatura, biocompósitos de PLA com propriedades específicas foram preparados com a adição de cargas, como por exemplo, fibras naturais (OKSMANA; SKRIFVAR; SELIN, 2003; SERIZAWA; INOUE; IJI, 2006; SHIBATA et al., 2003), fibras de vidro (HUDA et al., 2006) e celulose (MATHEW; OKSMAN; SAIN, 2005; MATHEW; OKSMAN; SAIN, 2006).

2.3.6 Bionanocompósitos de poli(ácido láctico)

Os nanocompósitos poliméricos são produzidos com uso de nanocargas que apresentam pelo menos uma dimensão em escala nanométrica. A dispersão uniforme das nanocargas favorece a adesão interfacial entre matriz/nanocarga, proporcionando alterações na mobilidade molecular, no comportamento de relaxação e, consequentemente, nas propriedades térmicas e mecânicas do material (AZIZI SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; DALMAS et al., 2007; DUBIEF; SAMAIN; DUFRESNE, 1999).

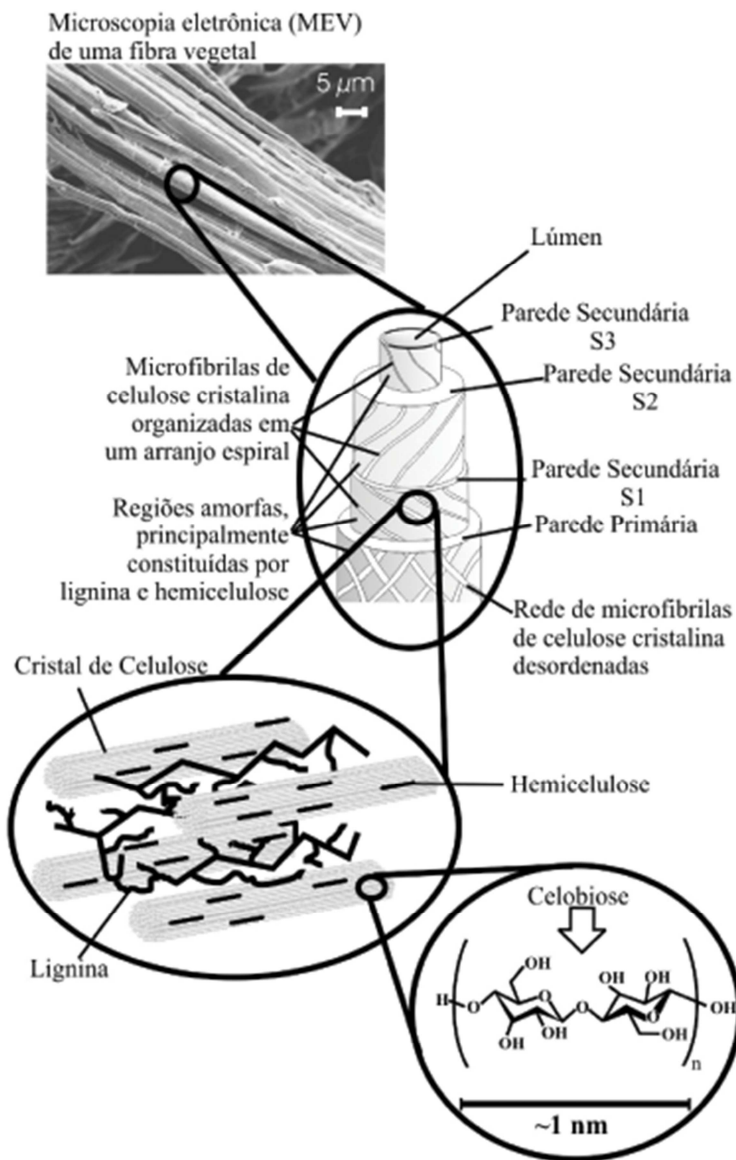
Nanopartículas orgânicas ou inorgânicas têm sido adicionadas ao PLA para melhorar propriedades térmicas, mecânicas e de barreira. Ao contrário de partículas micro e macroscópicas, como por exemplo, talco, fibra de vidro e partículas de carbono, as nanopartículas podem melhorar as propriedades dos materiais mesmo com a adição de volumes mássicos entre 2 e 8%. Ao longo dos últimos anos, diversos tipos de nanomateriais têm sido utilizados para reforçar o PLA, como nanoargilas (OGATA et al., 1997; PAUL et al., 2005; PLUTA, 2006; SINHA RAY et al., 2003; SINHA RAY; BOUSMINA, 2005; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003b), silicatos lamelares, nanotubos de carbono, hidroxiapatita, titânio lamelar e hidróxido de alumínio (CHEN et al., 2005; HIROI et al., 2004; KIM; LEE; KNOWLES, 2006; KUAN et al., 2007; NISHIDA et al., 2005; SINGH; SINHA RAY, 2007; SINHA RAY et al., 2002; SINHA RAY et al., 2003; SINHA RAY; BOUSMINA, 2005; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003b; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003a).

2.4 BIOCOMPÓSITO DE PLA/FIBRA DE CELULOSE

Os principais componentes das fibras vegetais são celulose, hemicelulose e lignina. Além destes componentes são encontrados compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcaloides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros componentes (ARAÚJO; WALDMAN; DE PAOLI, 2008; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). A Figura 9 apresenta a organização mais comum de uma fibra vegetal (SILVA et al., 2009).

A celulose é o material orgânico mais abundante no planeta, com produção anual de aproximadamente 50 bilhões de toneladas (ARAÚJO; WALDMAN; DE PAOLI, 2008). A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas. Esta unidade repetitiva, conhecida como celobiose, contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular (SILVA et al., 2009). O termo hemicelulose é usado para os polissacarídeos que ocorrem normalmente associados à celulose em paredes celulares (GABRIELII et al., 2000). A lignina é um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, associada no cristal de celulose e classificada como um polifenol (SILVA et al., 2009).

Figura 9 - Estrutura da fibra vegetal com a micrografia de MEV da fibra de eucalipto.



Fonte: Silva et al. (2009).

A modificação da superfície dos materiais é uma maneira de alterar as propriedades de superfície sem que haja alterações drásticas nas propriedades do seu volume (SILVA; MUNIZ; RUBIRA, 2008; SILVA; MUNIZ; RUBIRA, 2009). Na formação de compósitos, as modificações de superfícies são realizadas nas fibras lignocelulósicas com a intenção de melhorar a compatibilidade com a matriz polimérica (SILVA et al., 2009).

Os tratamentos utilizados na superfície das fibras vegetais (LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007), como por exemplo, branqueamento com hipoclorito de sódio (NaClO) e tratamento alcalino (NaOH), têm por objetivo aplicar as fibras modificadas no desenvolvimento de produtos têxteis (MSAHLI; SAKLI; DREAN, 2006). No tratamento da superfície do material seria possível expor a estrutura da celulose para aumentar o número de sítios de reação (VALADEZ-GONZALEZ et al., 1999) pela remoção de grande parte da matéria não estrutural, ou seja, hemicelulose, lignina e pectina (JOHN; ANANDJIWALA, 2008).

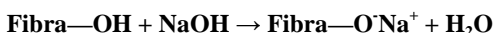
Em estudo realizado com fibras de kenaf, o tratamento alcalino tem sido capaz de regenerar a celulose pela adição de grupos hidroxila, dissolvendo caroços ou fissuras microscópicas no material (KESHK; SUWINARTI; SAMESHIMA, 2006). Segundo Martins, Kiyohara e Joeques (2004), a superfície da fibra de sisal foi modificada com hidróxido de sódio (mercerização) e anidrido acético (acetilação) sem danificar a estrutura do material celulósico. Além disso, também foi observado nas fibrilas o enxerto de grupos acetila.

A Figura 10, apresenta os possíveis mecanismos de reação dos tratamentos da fibra de sisal durante o processo de mercerização (2% de NaOH, mecanismo 10.1), tratamento com agente organossilano (5% de γ -amino-propil-trietóxi-silano em solução de etanol, mecanismo 10.2), acetilação (anidrido acético, mecanismo 10.3) (ZOU et al., 2012) e tratamento com permanganato (0,1% de KMnO_4 em solução de acetona, mecanismo 10.4) (JOSEPH; THOMAS; PAVITHRAN, 1996; SREEKUMAR et al., 2009).

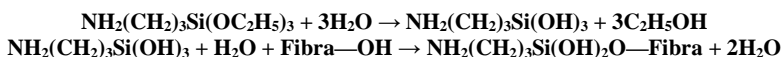
Uma possibilidade de melhorar as propriedades e reduzir o custo dos materiais é utilizar substâncias mais baratas, como fibras naturais (BODROS et al., 2007). Alguns polímeros biodegradáveis estão sendo reforçados com fibras lignocelulósicas para aumentar a taxa de biodegradação e proporcionar melhorias em propriedades mecânicas como resistência à tração dos biocompósitos (TSERKI et al., 2006). No entanto, de acordo com Lagaron, Sanchez-Garcia e Lopez-Rubio (2010), ainda é limitada a adição de fibras em polímeros biodegradáveis com objetivo de modificar propriedades de barreira.

De acordo com estudo realizado por Orts et al. (2005), fibras lignocelulósicas de fonte renovável não afetam a base econômica da agricultura e apresentam grande disponibilidade de matéria prima com custo reduzido. Na matriz dos polímeros biodegradáveis, as fibras atuam como carga ou agente de reforço, pois possuem propriedades interessantes, como por exemplo, baixa densidade e alta resistência mecânica. As fibras naturais podem ser aplicadas em processos produtivos devido à sua natureza não abrasiva e por apresentar superfície altamente reativa que favorece o enxerto de grupos específicos no material celulósico.

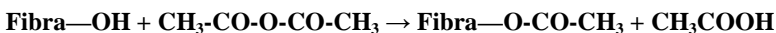
Figura 10 - Possíveis mecanismos de reação da fibra de sisal nos processos: 10.1 (mercerização), 10.2 (tratamento com agente organossilano), 10.3 (acetilação) e 10.4 (tratamento com permanganato).



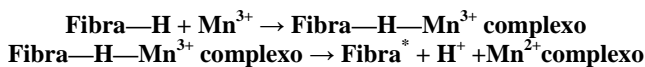
10.1 - Mecanismo de reação durante a mercerização da fibra de sisal



10.2 - Mecanismo de reação durante o tratamento da fibra de sisal com agente organossilano



10.3 - Mecanismo de reação durante a acetilação da fibra de sisal



10.4 - Mecanismo de reação durante o tratamento da fibra de sisal com permanganato

Fonte: Adaptado de Joseph, Thomas e Pavithran (1996); Sreekumar et al. (2009); Zou et al. (2012).

As fibras tradicionais, como por exemplo, de vidro e celulose reciclada e, também, as fibras naturais (bambu e seda) têm sido utilizadas como reforço para melhorar as propriedades mecânicas do

PLA (CHEUNG et al., 2008; HUDA et al., 2005; HUDA et al., 2006; LEE; WANG, 2006).

Outros pesquisadores utilizaram o PLA combinado com fibras de juta para formar biocompósitos na forma de filmes por uma técnica de empilhamento. Os resultados obtidos na caracterização do material sugerem que o processamento causou apenas uma leve diminuição na massa molar média do PLA. No entanto, a propriedade mecânica dos biocompósitos foi superior a do polímero puro, mesmo com a existência de poros distribuídos por todo o material, como observado por microscopia eletrônica (PLACKETT et al., 2003).

Além disso, fibras de sisal modificadas via processo de mercerização, tratamento com agente organossilano, acetilação e tratamento com permanganato foram adicionadas na matriz do PLA para verificar o efeito na morfologia, absorção de água, biodegradabilidade e nas propriedades mecânicas dos biocompósitos (ZOU et al., 2012).

2.5 BIOCOMPÓSITO DE PLA/TALCO

O talco é um mineral natural de silicato de magnésio hidratado $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$ que apresenta estrutura elementar constituída por uma camada de magnésio-oxigênio/hidroxila com configuração octaédrica entre duas camadas de sílica tetraédrica (WHALING; BHARDWAJ; MOHANTY, 2006).

A adição do talco como carga em termoplásticos é uma prática comum na indústria de transformação de polímeros com a finalidade de reduzir o custo de produção das peças moldadas e também, melhorar propriedades mecânicas como tenacidade e rigidez (GALLI, P; DANESI; SIMONAZZI, 1984; MAITI; SHARMA, 1992; STAMHUIS, 1984; VELASCO; DE SAJA; MARTINEZ, 1996). O que explica, em partes, um dos motivos pelos quais essa carga é amplamente utilizada em eletrodomésticos e aplicações automotivas (CORBIERE-NICOLLIER et al., 2001; GALLI, P; DANESI; SIMONAZZI, 1984; MAITI; SHARMA, 1992; RAMOS; BERNA; VIGO MATHEU, 1991; STAMHUIS, 1984).

O talco também têm proporcionado uma melhor dispersão e orientação na matriz do polímero quando comparado a outros materiais de enchimento, pois as fracas forças de van der Waals presentes no material favorecem o deslizamento das lamelas com aplicação de tensões de cisalhamento (LEONG et al., 2004).

De acordo com Huda et al (2005) e Huda et al (2007), as propriedades mecânicas como resistência à tração e flexão dos

biocompósitos podem ser melhoradas com a adição de talco na matriz do PLA. Harris e Lee (2008) observaram que adição de 2% de talco pode reduzir o ciclo da cristalização, resultando na diminuição do tempo de processamento e no aumento da cristalinidade do PLA.

Além disso, estudos realizados por Jain et al (2010) mostraram que com a adição de 3% em massa do talco, as propriedades de barreira ao oxigênio e vapor de água dos filmes de biocompósitos de PLLA/talco foram melhoradas, respectivamente, em 33% e 25%.

2.6 BIONANOCOMPÓSITO DE PLA/NANOPARTÍCULA DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

As nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) são amplamente utilizadas porque apresentam propriedades fotocatalíticas, principalmente sob radiação ultravioleta (UV), gerando espécies que reagem com o oxigênio (BUNDSCHUH et al., 2011). Podem ser aplicadas em tintas de autolimpeza, superfícies auto esterilizantes (CLEMENTE et al., 2012; FUJISHIMA; ZHANG; TRYKC, 2008) e em estruturas de túnel para limpeza do ar e redução do NO_x (CHEN; POON, 2009). A nanopartícula de TiO_2 também está presente em cosméticos e filtros solares para estabilizar os componentes da formulação, aumentar a absorção de vitaminas e antioxidantes na pele, melhorar a eficiência dos filtros UV e tornar o produto esteticamente mais agradável (MU; SPRANDO, 2010).

As aplicações comercializadas da nanopartícula de TiO_2 são constituídas por uma mistura das duas fases polimórficas cristalinas, sendo uma delas o mineral anatase com elevadas propriedades fotocatalíticas (CHOI; UMEBAYASHI; YOSHIKAWA, 2004; UCHINO et al., 2002) e o rutilo, utilizado como pigmento branco (MENARD; DROBNE; JEMEC, 2011), que apresenta consumo mundial de aproximadamente quatro milhões de toneladas/ano (SHI et al., 2013).

Os nanocompósitos poliméricos de TiO_2 têm sido amplamente pesquisados com a finalidade de aplicações antibacterianas (CERRADA et al., 2008; KUBACKA et al., 2007; KUBACKA et al., 2009a; KUBACKA et al., 2009b; WANG et al., 2005), degradação de poluentes orgânicos (COUTINHO; GUPTA, 2009; ESSAWY; ALI; ABDEL-MOTTALEB, 2008; SRIWONG; WONGNAWA; PATERAPAIBOOLCHAI, 2008; TAHIRI et al., 2009; ZUBIETA et al., 2008) e redução dos resíduos sólidos gerado pelo descarte indevido dos

polímeros sintéticos (KIM; KWAK; SUZUKI, 2006; MENG et al., 2009; ZAN et al., 2004; ZAN; FA; WANG, 2006).

As partículas nanométricas de dióxido de titânio (HANEMANN; SZABÓ, 2010) também estão sendo adicionadas em diversos termoplásticos como polietileno (PE), poli(cloreto de vinila) (PVC), PP e PS, para melhorar o reforço, elevar a biocompatibilidade e a foto-estabilidade. No caso do PLA, a maioria das pesquisas envolvendo bionanocompósitos de PLA/TiO₂ têm sido direcionadas aos estudos de fotodegradação (NAKAYAMA; HAYASHI, 2007), melhoria da resistência mecânica (MENG et al., 2011), cinética de cristalização (LIAO et al., 2007) e liberação controlada de drogas em células cancerígenas (CHEN et al., 2007).

Além disso, os bionanocompósitos de PLA/TiO₂ foram preparados e caracterizados para serem utilizados em aplicações na área ambiental, biomédica e industrial (BOCCACCINI, et al., 2005; FUKUDA; TSUJI, 2005; LUO, et al., 2009; NAKAYAMA; HAYASHI, 2007; SONG, et al., 2006; SONG, et al., 2008; WEI et al., 2008).

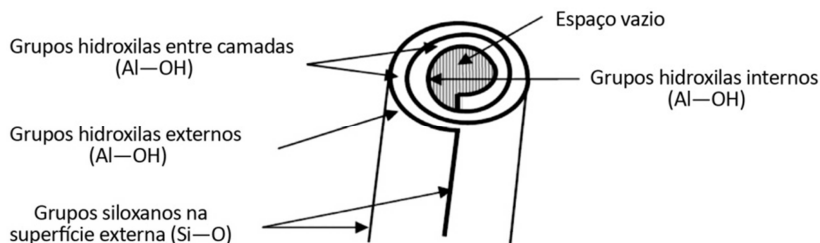
2.7 BIONANOCOMPÓSITO DE PLA/NANOTUBO DE CAULIM

O nanotubo de caulim (nanotubo haloisita) é um alumino-silicato natural com fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, com n igual a 2 e 0, apresentando, respectivamente, as formas hidratada e desidratada (JOUSSEIN et al., 2005; DU; GUO; JIA, 2010).

A Figura 11 apresenta a estrutura tubular e oca do nanotubo de caulim (PASBAKSH et al., 2010). Os nanotubos contêm grupos hidroxila internos e externos, sendo localizados, respectivamente, entre as camadas da argila e na superfície dos nanotubos. Também é possível observar que a superfície externa é composta principalmente de grupos O—Si—O , enquanto os grupos (Al—OH) estão presentes na superfície interna (CHANDRASEKAR et al., 2012; DU; GUO; JIA, 2010; RAWTANI; AGRAWAL, 2012).

Considerando-se a baixa densidade dos grupos hidroxila na superfície externa em comparação com outros silicatos, as forças interfaciais de adesão entre os nanotubos são reduzidas, facilitando a dispersão do material em diferentes polímeros. Por outro lado, devido à natureza hidrofílica dos nanotubos, diferentes tratamentos da superfície da nanocarga com modificadores hidrofóbicos orgânicos têm sido relatados na literatura, como por exemplo, o acoplamento com agente organossilano (CHANDRASEKAR et al., 2012; DU; GUO; JIA, 2010; RAWTANI; AGRAWAL, 2012; YUAN et al., 2008).

Figura 11 - Estrutura do nanotubo de caulim.



Fonte: Adaptado de Pasbakhsh et al. (2010).

Os nanotubos de caulim estão sendo utilizados tanto em catalisadores para degradação de polímeros (CHO et al., 2006), como também em aplicações envolvendo cerâmica de alta tecnologia (SUMI; KOBAYASHI; KATO, 1998). Recentemente, os nanotubos foram aplicados como um novo tipo de nanocarga para melhorar propriedades térmicas, mecânicas, entre outras especificações de alguns polímeros, como por exemplo, poliamida 6 (PA6), poliamida 12 (PA12), PP, PS (CHANDRASEKAR et al., 2012; DENG et al., 2008; DU; GUO; JIA, 2010; LECOUVET et al., 2011; PRASHANTHA; LACRAMPE; KRAWCZAK, 2011; RAWTANI; AGRAWAL, 2012; YUAN et al., 2008).

O nanotubo de caulim pode ser considerado um promissor concorrente dos nanotubos de carbono e dos silicatos modificados com agentes orgânicos, pois apresenta maior viabilidade econômica e propriedades específicas, como superfície com baixa densidade de grupos hidroxila e proporção relativamente elevada do diâmetro em relação ao comprimento (GORRASI et al., 2003). De acordo com estudo realizado por Du, Guo e Jia (2010), nos nanotubos de caulim foram detectados apenas traços de metais pesados, mostrando que a presença de substâncias nocivas encontra-se abaixo das restrições estabelecidas pelas normas da União Europeia.

O nanotubo de caulim tem sido avaliado como uma nova nanocarga com potencial para aplicações em bionanocompósitos de PLA (MURARIU et al., 2012). Dessa maneira, a boa dispersão dos nanotubos na matriz do PLA, pode favorecer o efeito do reforço nas propriedades mecânicas dos bionanocompósitos e possibilitar o desenvolvimento de soluções diferenciadas para aplicações na área das engenharias. Além disso, o bionanocompósito de PLA/nanotubo de

caulim pode ser considerado uma alternativa para a preservação dos recursos naturais, caso o material seja utilizado na confecção de embalagens em escala industrial (GORRASI et al., 2014).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No procedimento experimental estão apresentados os materiais e suas respectivas modificações, o planejamento dos experimentos, a preparação dos biocompósitos e bionanocompósitos (filmes) e as caracterizações realizadas no desenvolvimento da pesquisa.

3.1 MATERIAIS

O poli(L-ácido láctico) (PLLA) foi fornecido pela NatureWorks LLC (Minnetonka, MN, EUA) com referência comercial Ingeo™ *Biopolymer* 2003D. O PLLA 2003D apresenta massa molar média em número (\bar{M}_n) de aproximadamente $100000 \text{ g mol}^{-1}$, índice de dispersão $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,0$, resíduo de lactídeo $<0,3\%$ e composição química (isômeros) $>95,0\%$ de L-ácido láctico e $<5,0\%$ de D-ácido láctico. Como o PLA é um poli(α -hidróxi) ácido com tendência de hidrolisar em alta temperatura e umidade relativa elevada (LIM; AURAS; RUBINO, 2008; VILLMOW et al., 2008), os grânulos (*pellets*) do polímero foram submetidos ao processo de secagem durante 2,0 h a 90°C , em um secador vertical equipado com sistema de convecção forçada do fluxo de ar. O PLA 2003D é um polímero derivado de recursos renováveis e projetado especificamente para aplicações nos processos de extrusão e termoformagem. Neste estudo, o PLA foi utilizado como matriz polimérica e suas propriedades estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades do material PLA (2003D).

Propriedade	Especificação	Norma ASTM
Densidade	$1,24 \text{ g/cm}^3$	D792
Índice de fluidez ($210^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$)	$6,0 \pm 1,0 \text{ g/10 min}$	D1238
Tensão máxima (tração)	60 MPa	D882
Tensão na ruptura (tração)	53 MPa	D882
Módulo de elasticidade (tração)	3500 MPa	D882
Deformação específica (tração)	6,0%	D882
Resistência ao impacto Izod	16 J/m	D256

Fonte: NatureWorks LLC, especificação do produto Ingeo™ *Biopolymer* 2003D.

A fibra de celulose (*Eucalyptus* spp.) foi fornecida pela Celuflok Industrial e Comercial de Celulose Ltda (Cotia, SP, Brasil). O material foi seco a 100°C durante 10,0 h em estufa com circulação e renovação de ar. A Figura 12 mostra as imagens da fibra de celulose obtidas no equipamento de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). As fibras apresentam dimensões médias de 300,0 μm (comprimento), 10,0 μm (largura) e 1,0 μm (espessura). Outras propriedades da fibra estão apresentadas na Tabela 3.

Figura 12 - Micrografias de MEV da fibra de celulose (*Eucalyptus* spp.) com aumento de 330 (a) e 5000 (b).

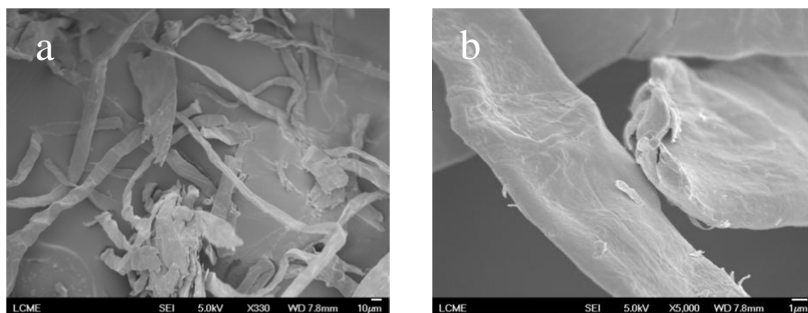


Tabela 3 - Propriedades da fibra de celulose.

Característica	Especificação
Composição de celulose	$99,0 \pm 1,0\%$
Cinzas (600°C, durante 2 h)	$1,0 \pm 0,5\%$
Umidade (105°C, durante 2 h)	$\leq 8,0\%$
Aspecto	pó, sem a presença de plaquetas
Cor	Branco
Resíduo em 40# (abertura 425 μm)	$1,0 \pm 0,5\%$
Passa em 100# (abertura 150 μm)	$80,0 \pm 5,0\%$
Passa em 200# (abertura 75 μm)	$60,0 \pm 5,0\%$
Enxofre	$< 0,01\%$
Cloreto	$< 0,05\%$
Chumbo	$< 10,0 \text{ ppm}$

Fonte: Celuflok, especificação do produto celulose micro pulverizada (grau técnico). Código n. 05.03.13-A.

O talco $[\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ foi fornecido pela empresa Magnesita Refratários SA (Contagem, MG, Brasil). O material foi seco a 100°C durante 10 h em estufa com circulação e renovação de ar. A Figura 13 apresenta imagens das lamelas do talco obtidas por meio do MEV-FEG. As propriedades do talco estão apresentadas na Tabela 4.

Figura 13 - Micrografias de MEV do talco com aumento de 330 (c) e 5000 (d).

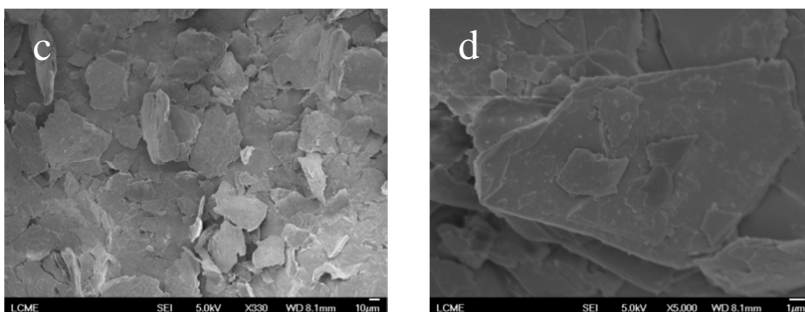


Tabela 4 - Propriedades do talco.

Característica	Especificação
Tamanho da partícula (D_{50}/D_{98})	$\leq 15 \mu\text{m}/\leq 40 \mu\text{m}$
Área superficial específica	$2,0 \text{ m}^2/\text{g}$
Análise mineralógica qualitativa (DRX)	talco, quartzo, magnesita, clorita
Umidade	$\leq 0,2\%$
Perda ao fogo (1000°C , durante 1 h)	$6,0 \pm 2,0\%$
Resíduo em 200# (abertura $75 \mu\text{m}$)	$\leq 1,0\%$
Resíduo em 325# (abertura $45 \mu\text{m}$)	$\leq 3,0\%$
SiO_2	$56,0\%$
MgO	$29,0\%$
Al_2O_3	$1,5\%$
Fe_2O_3 ; CaO ; MnO ; TiO_2 ; Pb	$0,5\%$; $0,1\%$; $0,05\%$; $0,05\%$; $\leq 0,001\%$

Fonte: Magnesita Refratários SA, especificação do produto talco moído Talmag PP 325.

A nanopartícula de dióxido de titânio (TiO_2 , anatase, 79,87 g/mol) foi fornecida pela Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, EUA). A Figura 14 mostra as imagens do dióxido de titânio obtidas por meio do MEV-FEG. As propriedades da nanopartícula de dióxido de titânio estão apresentadas na Tabela 5.

Figura 14 - Micrografias de MEV da nanopartícula de dióxido de titânio com aumento de 1500 (e) e 50000 (f).

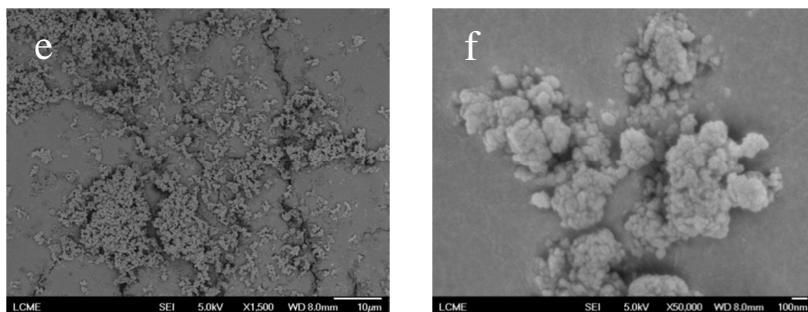


Tabela 5 - Propriedades da nanopartícula de dióxido de titânio.

Característica	Especificação
Tamanho da nanopartícula	<25,0 nm
Área superficial específica	45-55 m^2/g
Pureza	99,7%
Sistema cristalino	Tetragonal

Fonte: Sigma-Aldrich®, especificação do produto *titanium (IV) oxide, anatase - nanopowder*. Código n. 637254.

O nanotubo de caulim ($[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, nanotubo haloisita, 294,19 g/mol) foi fornecido pela Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, EUA). A Figura 15 mostra as imagens do nanotubo de caulim obtidas pelo MEV-FEG. As propriedades do nanotubo de caulim estão apresentadas na Tabela 6.

Figura 15 - Micrografias de MEV do nanotubo de caulim com aumento de 330 (g) e 1500 (h).

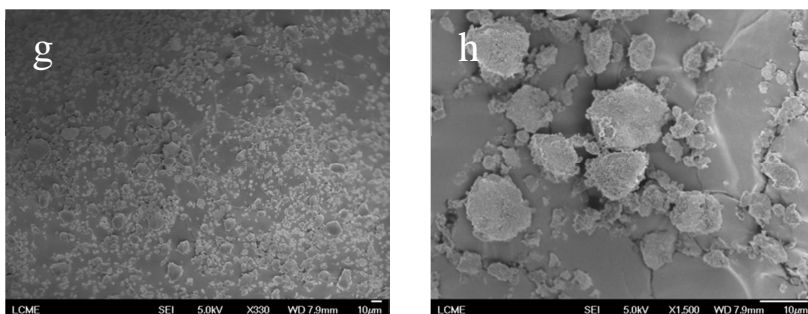


Tabela 6 - Propriedades do nanotubo de caulim.

Característica	Especificação
Diâmetro do nanotubo	30,0-70,0 nm
Comprimento do nanotubo	0,25-4,0 μm
Área superficial específica	64,0 m^2/g

Fonte: Sigma-Aldrich[®], especificação do produto *halloysite nanoclay*. Código n. 685445.

3.2 TRATAMENTOS DA FIBRA DE CELULOSE (*Eucalyptus* spp.)

3.2.1 Mercerização da fibra de celulose

Na primeira etapa da modificação da fibra de celulose (*Eucalyptus* spp.), o material na forma de pó foi destinado ao processo de mercerização em diferentes soluções de hidróxido de sódio (NaOH). As soluções de NaOH foram preparadas com concentração de 1%-0,25 mol/L, 5%-1,25 mol/L e 10%-2,50 mol/L.

No tratamento, 50 g da fibra de celulose foram imersas nas respectivas soluções de NaOH à temperatura de 50°C e, posteriormente mantidas sob agitação constante em 500 rpm durante 1 h. Em seguida, a fibra foi filtrada, lavada com água destilada contendo pequena quantidade de ácido acético (CH_3COOH) para neutralizar o excesso de NaOH e finalmente, seca a 40°C em estufa a vácuo antes da preparação dos biocompósitos.

De acordo com estudo semelhante realizado por Zou et al. (2012), a superfície da fibra de sisal foi tratada com 2% de NaOH e, posteriormente, o material adicionado na matriz do PLA para verificar o efeito da mercerização na morfologia, absorção de água, biodegradabilidade e nas propriedades mecânicas dos biocompósitos.

No presente estudo, a superfície da fibra de celulose (*Eucalyptus* spp.) foi tratada com diferentes concentrações de NaOH (1%, 5% e 10%) para avaliar o efeito na morfologia e nas propriedades térmicas do material celulósico. Além disso, também foi investigado o efeito da adição da fibra mercerizada na morfologia, propriedades térmicas, mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água do PLA.

3.2.2 Acetilação da fibra de celulose

Na segunda etapa da modificação da fibra de celulose, somente o material resultante da mercerização com 1% de NaOH foi destinado ao processo de acetilação com anidrido acético ($C_4H_6O_3$) em excesso, pois resultados preliminares mostraram maior elevação das tensões máxima e na ruptura dos biocompósitos de PLA, em relação a adição de fibra mercerizada com 5% e 10% de NaOH na matriz do polímero.

No tratamento, 60 g da fibra mercerizada com 1% de NaOH foram imersas em 350 mL de anidrido acético, adicionando-se 1 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) como catalisador e, posteriormente, o material foi mantido na solução durante 6 h à temperatura de 30°C. Em seguida, a fibra foi filtrada, lavada com água destilada até pH neutro e finalmente, seca a 40°C em estufa a vácuo antes da preparação dos biocompósitos e bionanocompósitos.

De acordo com a literatura, a superfície da fibra de outras espécies vegetais tem sido tratada com anidrido acético e, posteriormente, o material adicionado na matriz do PLA para verificar o efeito da acetilação na morfologia, absorção de água, biodegradabilidade e nas propriedades térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas dos biocompósitos (TINGAUT; ZIMMERMANN; LOPEZ-SUEVOS, 2010; ZOU et al., 2012).

No presente estudo, a fibra mercerizada com 1% de NaOH foi tratada com anidrido acético em excesso para avaliar o efeito na morfologia e nas propriedades térmicas do material celulósico. Além disso, também foi investigado o efeito da adição da fibra acetilada na morfologia, propriedades térmicas, mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água do PLA.

3.3 PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS

O projeto experimental utilizado na pesquisa foi o projeto fatorial, onde cada nível de um fator foi cruzado com todos os níveis dos demais fatores, resultando em sistemas independentes conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 - Sistemas contendo os tratamentos da pesquisa (formulações).

Tratamento	Sistema			
	1	2	3	4
	PLA/FC/T	PLA/FCM-NaOH%	PLA/FCA/NC/NTiO ₂	PLA/NTiO ₂ /NC
1	100/0/0	100/0-0	100/0/0/0	100/0/0
2	100/5/0	100/1-0	100/1/0/0	100/0,5/0
3	100/10/0	100/1-1	100/1/1/0	100/1,0/0
4	100/0/5	100/1-5	100/1/0/1	100/2,5/0
5	100/0/10	100/1-10	100/5/0/0	100/5,0/0
6	100/5/5	100/5-0	100/5/1/0	100/7,5/0
7	100/5/10	100/5-1	100/5/0/1	100/0/0,5
8	100/10/10	100/5-5	100/10/0/0	100/0/1,0
9	100/10/5	100/5-10	100/10/1/0	100/0/2,5
10	-	100/10-0	100/10/0/1	100/0/5,0
11	-	100/10-1	-	100/0/7,5
12	-	100/10-5	-	100/0,25/0,25
13	-	100/10-10	-	100/0,50/0,50

Os fatores utilizados correspondem aos materiais PLA (poli(ácido láctico)); FC (fibra de celulose); T (talco); FCM-NaOH% (fibra de celulose mercerizada-concentração da solução de hidróxido de sódio); FCA (fibra de celulose acetilada); NC (nanotubo de caulim) e NTiO₂ (nanopartícula de dióxido de titânio).

Os níveis de dosagem dos fatores foram medidos em gramas (g) e como estratégia do planejamento dos experimentos foi fixado o valor de 100 g para o fator PLA em todos os tratamentos (ensaio). O agrupamento em sistemas, a combinação dos fatores e a variação dos níveis foram definidos especificamente para esta pesquisa. Os materiais utilizados nos tratamentos foram originados do mesmo lote, não sendo

necessário formar blocos homogêneos para garantir a validade da pesquisa.

Nos projetos fatoriais do tipo 2^k , temos 2 níveis ensaiados a k fatores (MONTGOMERY; RUNGER, 2002).

No sistema 1 (PLA/FC/T), o projeto fatorial corresponde a $3^2 = 9$ tratamentos, pois são dois fatores (FC e T) ensaiados a três níveis de dosagem (0/5/10). Os tratamentos do sistema 1 foram realizados para investigar o efeito da adição da fibra de celulose não modificada e do talco na morfologia, propriedades térmicas, mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água do PLA.

No sistema 2 (PLA/FCM-NaOH%), o projeto fatorial corresponde a $4^2 = 16$ tratamentos, pois o fator (FCM-NaOH%) foi ensaiado a quatro níveis (0-0/1-1/5-5/10-10). Por definição da pesquisa, nesse sistema foram eliminados 3 tratamentos pois não apresentam a fibra de celulose modificada com NaOH (100/0-1, 100/0-5, 100/0-10). Portanto, no sistema 2 foram realizados apenas 13 tratamentos para investigar o efeito da adição da fibra de celulose mercerizada com diferentes concentrações de NaOH na morfologia, propriedades térmicas, mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água do PLA.

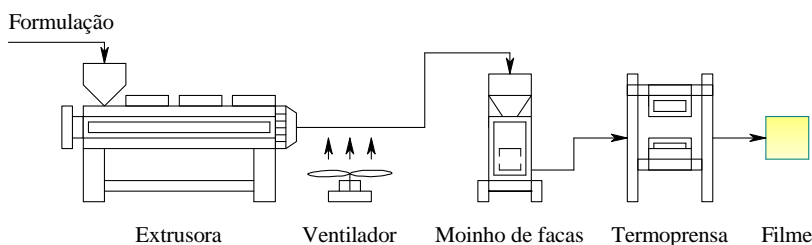
No sistema 3 (PLA/FCA/NC/NTiO₂), além do fator PLA, também foram fixados os valores do fator FCA (100/1, 100/5, 100/10). Dessa maneira, temos dois fatores (NC e NTiO₂) ensaiados a dois níveis (0/1), resultando no projeto fatorial do somatório de cada valor fixado para a FCA ($2^2 + 2^2 + 2^2 = 12$ tratamentos). Por definição da pesquisa, nesse sistema foram eliminados 3 tratamentos (100/1/1/1, 100/5/1/1, 100/10/1/1) que utilizam o cruzamento dos fatores NC/NTiO₂ com os níveis (1/1). No sistema 3, como foi adicionado o ensaio (100/0/0/0) foram realizados 10 tratamentos para investigar o efeito da adição da fibra de celulose acetilada, nanotubo de caulim e nanopartícula de dióxido de titânio na morfologia, propriedades térmicas, mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água do PLA.

No sistema 4 (PLA/NTiO₂/NC), os fatores (NTiO₂ e NC) foram ensaiados individualmente com o PLA a seis níveis (0/0,5/1,0/2,5/5,0/7,5). Por definição da pesquisa foram selecionados apenas dois cruzamentos dos fatores (NTiO₂ e NC), resultando em um projeto fatorial $6^1 + 6^1 + 2 = 14$ tratamentos. Como não foi repetido o ensaio (100/0/0), no sistema 4 foram realizados 13 tratamentos para investigar o efeito da adição da nanopartícula de dióxido de titânio e do nanotubo de caulim na morfologia, propriedades térmicas, mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água do PLA.

3.4 PREPARAÇÃO DOS BIOCOMPÓSITOS E BIONANOCOMPÓSITOS (FILMES)

Os biocompósitos e bionanocompósitos foram preparados utilizando-se os equipamentos disponíveis nos laboratórios POLIMAT/QMC e LCP/EQA da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Os níveis de dosagem dos tratamentos (formulações) foram pesados e, posteriormente, homogêneos para a produção dos filmes conforme apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Preparação dos biocompósitos e bionanocompósitos (filmes).



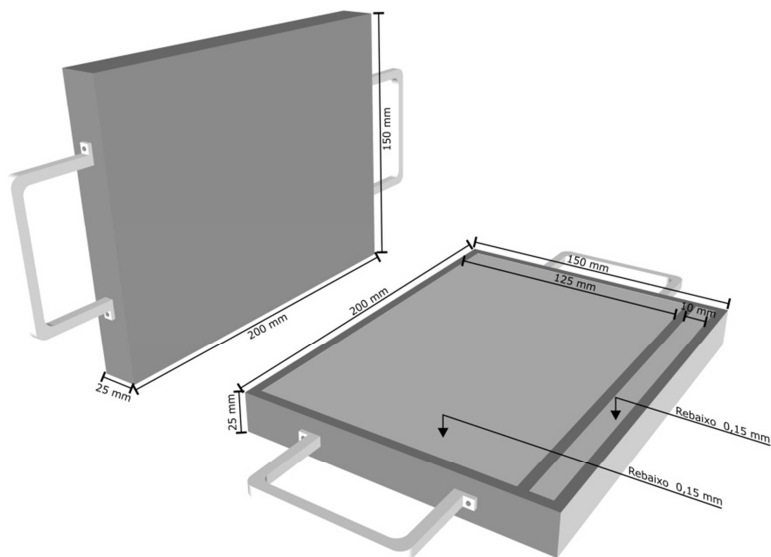
A extrusora utilizada foi o equipamento da marca AX Plásticos modelo AX14LD30 com \varnothing da rosca de 14 mm ($L/D = 30$) e matriz do tipo *flat-die* (matriz plana) com largura de 20 mm. Na extrusora equipada com rosca única (mono rosca), todas as formulações foram processadas a 110 ± 5 rpm, temperaturas de $150 \pm 5^\circ\text{C}/150 \pm 5^\circ\text{C}/160 \pm 5^\circ\text{C}$ (alimentação até a matriz) e, resfriadas com auxílio de ventilador a $20 \pm 3^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 2 min.

Na moagem, utilizou-se o moinho de facas da empresa Marconi, modelo MA 048, com motor de 0,25 CV e rotor vertical composto por 4 facas móveis e 2 facas fixas. Os materiais extrudados com formato de tiras ou bastões foram triturados em partículas de aproximadamente 2 mm, sendo destinados $3,5 \pm 0,5$ g para a confecção dos filmes com as formulações apresentadas na Tabela 7.

A termoprensa hidráulica da Ico Comercial SA (modelo PHS 15t) apresenta controle de pressão entre 0-15 t. No equipamento estão acopladas resistências nas placas de moldagem com capacidade de aquecimento igual a 275°C . Para a conformação dos filmes foi fabricado um molde de aço 1045, com dimensões de $150 \times 200 \times 25 \text{ mm}^3$ e um rebaixo na região de moldagem igual 0,15 mm conforme mostra a Figura 17. O molde foi projetado para a produção de filmes planos e

apresenta resistência para suportar as solicitações térmicas e mecânicas da termoprensa.

Figura 17 - Molde utilizado na confecção dos filmes.



Para evitar aderência dos filmes na superfície do molde durante o processo de conformação por prensagem a quente, foram acoplados lençóis de tecido de fibra de vidro revestido com PTFE Teflon[®] da marca Indaco[®] Armalon[®] Premium com espessura de 150 μm . Ao iniciar a confecção dos filmes, as formulações foram apenas distribuídas sobre a placa inferior do molde e aquecidas a $230 \pm 10^\circ\text{C}$ por 2 min.

Na sequência do experimento, mantendo-se a mesma faixa de temperatura, os filmes foram conformados com pressão de compactação de 1635 ± 327 kPa (equivalente a 5 ± 1 t) durante 1 min. \pm 15 s. Posteriormente, com a redução da pressão exercida sobre o molde, os filmes com espessura uniforme entre 130-200 μm foram extraídos da termoprensa e resfriados na temperatura ambiente de $20 \pm 3^\circ\text{C}$ (temperatura do laboratório).

3.5 CARACTERIZAÇÃO

A fibra de celulose resultante da modificação nos processos de mercerização e acetilação foi caracterizada a partir de pequena quantidade selecionada aleatoriamente dos respectivos materiais. Para medir as propriedades dos biocompósitos e bionanocompósitos, os corpos de prova ou amostras foram obtidos a partir dos filmes confeccionados no processo de prensagem a quente.

3.5.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no espectrofotômetro IR Prestige-21 da marca Shimadzu equipado com o acessório ATR (refletância total atenuada). As amostras da fibra de celulose (não modificada, mercerizada e acetilada) foram selecionadas aleatoriamente e misturadas com pequena quantidade de KBr, sendo conformadas em etapa subsequente com pressão de compactação de 603 ± 38 MPa (equivalente a 80 ± 5 kN) por aproximadamente 5 min. Os corpos de prova na forma de disco ou pastilha foram posicionados no equipamento de espectroscopia ATR-FTIR para analisar as modificações na fibra de celulose resultantes dos processos de mercerização e acetilação. Os espectros foram obtidos na região de $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, com 30 corridas e resolução de 4 cm^{-1} .

3.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada utilizando-se o equipamento TGA-50 da marca Shimadzu. As amostras da fibra de celulose (não modificada, mercerizada e acetilada) foram selecionadas aleatoriamente, alocadas no interior do porta amostra de platina e posteriormente posicionadas na balança do equipamento de termogravimetria. As análises da TGA foram realizadas na faixa de temperatura de 25°C a 600°C , com fluxo contínuo de N_2 ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A termogravimetria (TG) foi utilizada para analisar as modificações na fibra resultantes dos processos de mercerização e acetilação, por meio da determinação da perda de massa volátil, estabilidade térmica, temperatura máxima de degradação por termogravimetria derivativa (DTG), massa residual e medida do grau de

acetilação por deconvolução da curva DTG. A deconvolução dos picos da curva DTG foi realizada com o auxílio do *software* Origin[®], versão OriginPro 8 da OriginLab Corporation.

3.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) utilizado na análise das imagens foi o equipamento da marca Jeol (modelo JSM-6701F). Antes de iniciar os experimentos de MEV, realizou-se o recobrimento com uma fina camada de ouro das amostras dos materiais utilizados nos experimentos, da fibra de celulose (mercerizada e acetilada) e também, dos filmes (biocompósitos e bionanocompósitos) resultantes da fratura nos ensaios mecânicos de resistência à tração. Com a estabilidade da condição de alto vácuo no microscópio, as imagens foram obtidas com aceleração de voltagem na faixa de 5-10 kV.

3.5.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial foi realizada utilizando-se o equipamento DSC-50 da marca Shimadzu. As amostras dos materiais foram obtidas a partir dos filmes (biocompósitos e bionanocompósitos), alocadas na cápsula de alumínio e posteriormente posicionadas no equipamento de DSC. Os ensaios de DSC foram realizados em um único ciclo de aquecimento de 25°C a 200°C, com fluxo contínuo de N₂ (50 mL.min.⁻¹) e taxa de aquecimento de 10°C.min.⁻¹.

A DSC foi utilizada para analisar as propriedades térmicas dos filmes (biocompósitos e bionanocompósitos), por meio da determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão cristalina (T_m) e medidas das entalpias de cristalização (ΔH_c) e fusão (ΔH_m). A cristalinidade foi calculada pela fórmula $X_c = (\Delta H_m - \Delta H_c) / ((1 - \phi) \cdot \Delta H_0)$; onde ϕ é a fração da massa dos materiais utilizados na pesquisa que foi adicionada na matriz do polímero; ΔH_0 é a ΔH_m do PLA 100% cristalino, ou seja, 93,1 J/g (VILLMOW et al., 2008).

3.5.5 Microscopia óptica de luz visível e polarizada

A análise da microscopia óptica foi realizada utilizando-se o microscópio estereó da marca Motic, modelo SMZ168 BL. As amostras

dos materiais também foram obtidas a partir dos filmes (biocompósitos e bionanocompósitos) e posteriormente, posicionadas na região óptica do equipamento. As imagens tridimensionais de luz visível e polarizada foram obtidas com o auxílio da câmera digital acoplada no microscópio à temperatura ambiente de $20\pm 3^{\circ}\text{C}$. A microscopia óptica de luz visível e polarizada foi utilizada para analisar a morfologia da superfície dos filmes (biocompósitos e bionanocompósitos).

3.5.6 Ensaio mecânico de resistência à tração

Os testes mecânicos de resistência à tração dos filmes foram realizados conforme a norma ASTM D882 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2012), utilizando-se a máquina universal de ensaios da marca Emic (modelo DL2000) e célula de carga TRD-21 com capacidade de carregamento igual a 50 kg (490,5 N).

Os corpos de prova foram obtidos a partir dos filmes, apresentando espessura uniforme de 0,13-0,20 mm, 130 mm (comprimento), 10 mm (largura) e condicionados antes da realização dos ensaios a $22\pm 1^{\circ}\text{C}$, $50\pm 3\%$ UR, durante 48 h. Posteriormente, os corpos de prova foram posicionados na máquina universal de ensaios com espaçamento de 50 mm entre as garras mecânicas.

Os testes de resistência à tração foram realizados com velocidade constante de 5 mm min^{-1} , a $22\pm 1^{\circ}\text{C}$ e $50\pm 3\%$ UR. Para cada tratamento (formulação) dos sistemas apresentados na Tabela 7 foram realizadas 10 replicações. Os dados foram coletados da máquina universal de ensaios por meio do *software* Tesc[®] versão 1.13. O ensaio mecânico de resistência à tração foi utilizado para analisar as modificações nos filmes de PLA com as formulações apresentadas na Tabela 7, por meio das medidas das propriedades tensão máxima, tensão na ruptura, deformação específica e módulo de elasticidade (módulo de Young).

A análise estatística para testar a igualdade das médias dos tratamentos em cada um dos sistemas foi realizada pela análise de variância (ANOVA), acompanhada de um teste *F*. Para examinar as diferenças entre as médias por comparação múltipla foi utilizado o teste de Tukey. O nível de significância dos testes estatísticos foi de 5% e os dados foram tratados nos *software* Excel[®] 2010 da Microsoft[®] Corporation, STATISTICA[®] version 7 da StatSoft Inc. e MINITAB[®] release 14 da Minitab Inc.

3.5.7 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Os ensaios da permeabilidade ao vapor de água foram realizados conforme a norma ASTM E96-95 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1995a). Os corpos de prova foram obtidos a partir dos filmes, apresentando espessura uniforme de 0,13-0,20 mm e condicionados antes da realização dos experimentos a $22\pm1^{\circ}\text{C}$, $58\pm3\%$ UR, durante 48 h.

Posteriormente, os suportes utilizados nos experimentos foram recobertos com as amostras dos filmes e posicionados na câmara em condições controladas ($25\pm1^{\circ}\text{C}$ e $75\pm3\%$ UR). Para cada tratamento (formulação) selecionado na Tabela 7 foram realizadas 3 replicações. Com a adição dos materiais na matriz do PLA, a PVA foi utilizada para analisar as modificações nos filmes (biocompósitos e bionanocompósitos) por meio da elevação ou redução da transmissão de vapor de água em função do tempo (24 h).

A análise estatística para testar a igualdade das médias dos tratamentos em cada um dos sistemas foi realizada pela análise de variância (ANOVA), acompanhada de um teste *F*. Para examinar as diferenças entre as médias por comparação múltipla foi utilizado o teste de Tukey. O nível de significância dos testes estatísticos foi de 5% e os dados foram tratados nos *software* Excel[®] 2010 da Microsoft[®] Corporation, STATISTICA[®] version 7 da StatSoft Inc. e MINITAB[®] release 14 da Minitab Inc.

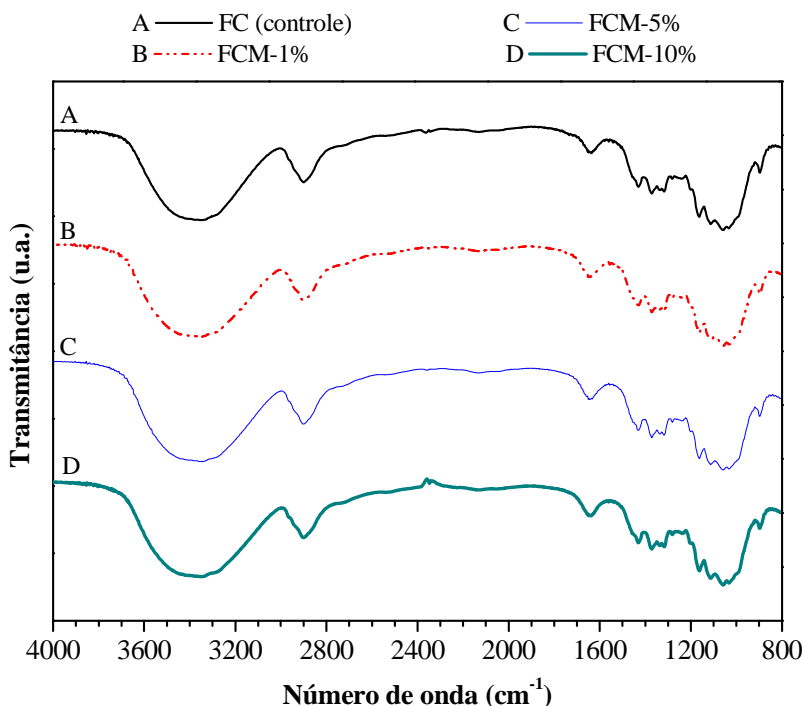
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos resultados da pesquisa serão inicialmente apresentadas as discussões da modificação da fibra de celulose (*Eucalyptus* spp.) e, posteriormente, as análises envolvendo a caracterização dos biocompósitos e bionanocompósitos (filmes) de acordo com os sistemas definidos no planejamento dos experimentos (item 3.3).

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE CELULOSE (*Eucalyptus* spp.) MODIFICADA NOS PROCESSOS DE MERCERIZAÇÃO E ACETILAÇÃO

A Figura 18 apresenta os espectros de FTIR da fibra de celulose (controle) e da FC resultante do processo de mercerização com diferentes soluções de NaOH (1%, 5% e 10%).

Figura 18 - Espectros da FC (controle) e da FCM (1%, 5% e 10%).



Na Figura 18, o formato característico do espectro A, contendo a FC (controle) apresentou semelhança com estudo envolvendo outras espécies de fibras vegetais (MARTINS; KIYOHARA; JOEKES, 2004). De acordo com os resultados obtidos, as bandas características da celulose estão localizadas próximas a 3417 cm^{-1} (estiramento O—H), 2917 cm^{-1} (estiramento C—H), 1060 cm^{-1} região com aglomerado de bandas (impressão digital da celulose) e 1430 cm^{-1} (vibração simétrica do CH_2), concordando com estudos realizados por De Rosa et al. (2011) e OH et al. (2005).

No espectro A não foram observadas bandas que caracterizam a estrutura química da fibra contendo lignina e hemicelulose, pois de acordo com Garside e Wyeth (2003), a banda da lignina localiza-se em 1595 cm^{-1} devido às vibrações C=C no plano do anel aromático e as bandas da hemicelulose podem ser observadas em 1730 cm^{-1} e 1625 cm^{-1} (grupos acetila e ligações C=O). Comparando-se o espectro A da FC (controle) com os espectros resultantes da FCM (B, C, D), pôde-se observar que as bandas estão localizadas no mesmo intervalo de número de onda, o que indica que o tratamento com diferentes soluções de NaOH (1%, 5% e 10%) não alterou significativamente a composição química da fibra de celulose (*Eucalyptus* spp.).

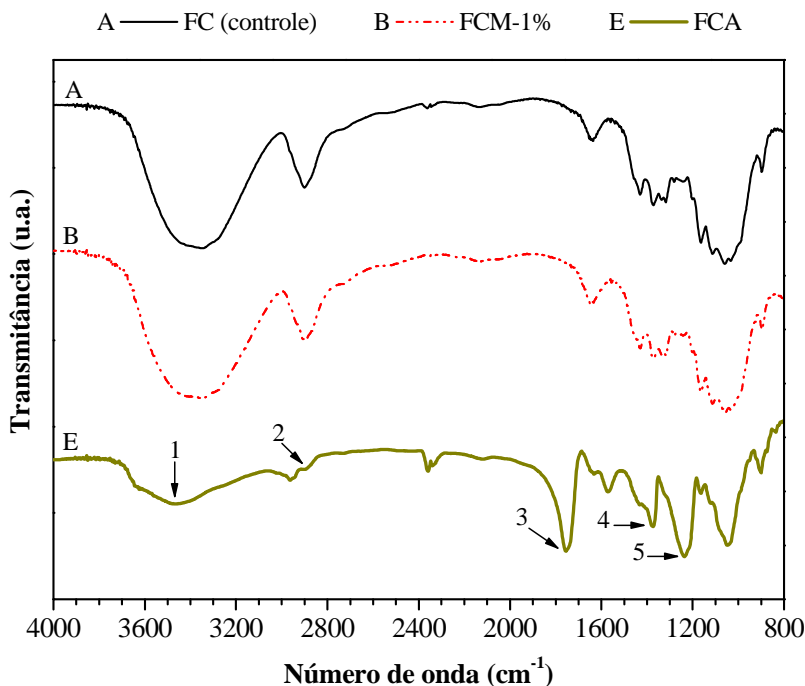
Na Figura 19, os espectros de FTIR estão ordenados de acordo com o item 3.2.2 do procedimento experimental, ou seja, FC (controle), FCM-1% e FCA.

Na análise da FCA (Figura 19, espectro E), as bandas características da celulose localizadas em 3417 cm^{-1} (seta 1) e 2917 cm^{-1} (seta 2) foram reduzidas com a acetilação. No entanto, em estudo realizado com outras espécies de fibras vegetais observou-se que o aumento do número de grupos hidroxila livres na unidade de celulose ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) elevou a intensidade e largura da banda que caracteriza a celulose em 3417 cm^{-1} (OH et al., 2005). Os resultados obtidos no processo de acetilação apresentaram alterações na composição química da fibra de celulose, pois com a substituição dos grupos hidroxila por grupos acetila pode-se observar redução da intensidade e largura da banda característica do grupo O—H (seta 1).

Comparando-se o espectro E com os espectros A e B da Figura 19, na acetilação da fibra de celulose foi observado o surgimento de novas bandas, localizadas em 1755 cm^{-1} (seta 3), 1375 cm^{-1} (seta 4) e 1234 cm^{-1} (seta 5). De acordo com Tingaut, Zimmermann e Lopez-Suevos (2010), o espectro de FTIR da celulose quimicamente modificada no processo de acetilação apresentou vibrações características dos grupos acetila enxertados, identificadas por três

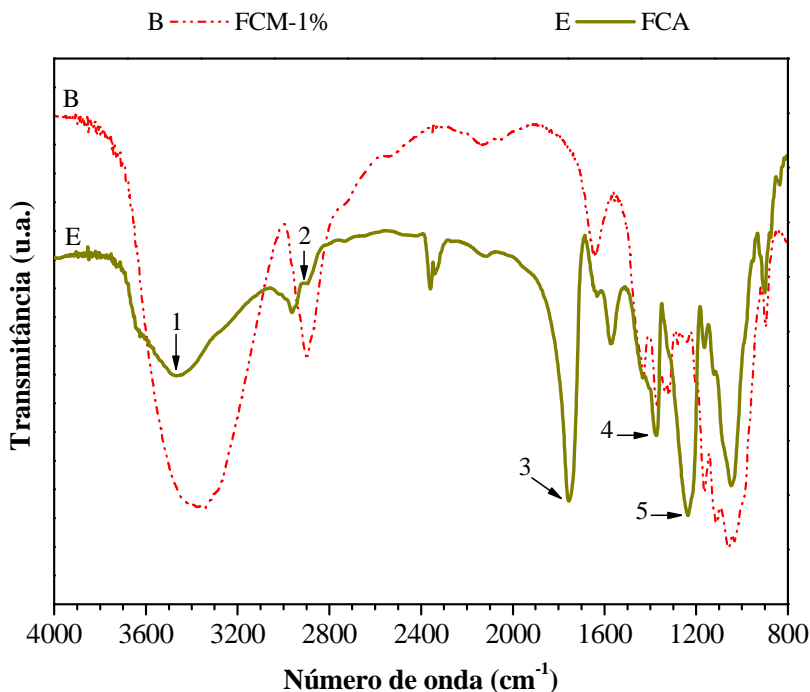
regiões contendo bandas de estiramento da carbonila em 1740 cm^{-1} (C=O), dos grupos metil com deformação no plano em 1370 cm^{-1} (C—H) e do estiramento em 1231 cm^{-1} (C—O).

Figura 19 - Espectros contendo FC (controle), FCM-1% e FCA. Seta 1 (estiramento O—H em 3417 cm^{-1}). Seta 2 (estiramento C—H em 2917 cm^{-1}). Seta 3 (estiramento C=O em 1755 cm^{-1}). Seta 4 (deformação no plano C—H em 1375 cm^{-1}). Seta 5 (estiramento C—O em 1234 cm^{-1}).



Na Figura 20, os espectros de FTIR foram sobrepostos para visualizar com melhor definição as regiões que foram modificadas com a acetilação. As setas (3, 4, 5) indicaram que no espectro E, a fibra de celulose pode ter apresentado elevado grau de acetilação devido à alta intensidade das bandas.

Figura 20 - Espectros sobrepostos da FCM-1% e da FCA. Seta 1 (estiramento O—H em 3417 cm^{-1}). Seta 2 (estiramento C—H em 2917 cm^{-1}). Seta 3 (estiramento C=O em 1755 cm^{-1}). Seta 4 (deformação no plano C—H em 1375 cm^{-1}). Seta 5 (estiramento C—O em 1234 cm^{-1}).



4.2 EFEITO DA MERCERIZAÇÃO E ACETILAÇÃO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DA FIBRA DE CELULOSE

A Tabela 8 e as Figuras 21 e 22 apresentam os resultados da termogravimetria da fibra de celulose (controle) e da fibra modificada nos processos de mercerização e acetilação.

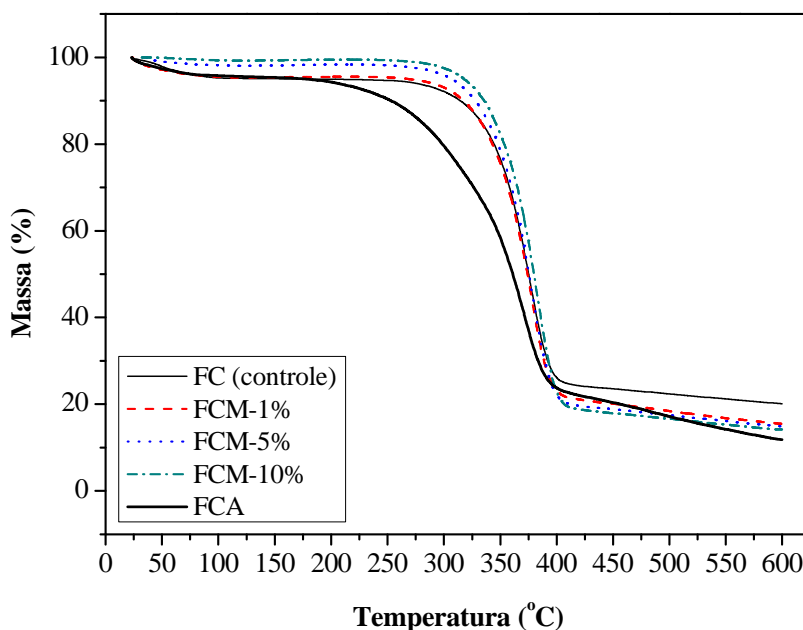
A perda de massa volátil está relacionada com a evaporação da água até 150°C e ocorre antes do início da degradação térmica ($T_{\text{início}}$) da FC (controle), FCM (1%, 5% e 10%) e FCA, concordando com Rosa et al. (2009). Os resultados obtidos mostraram que na mercerização da fibra, a perda de água na primeira etapa da degradação térmica diminuiu com o aumento da concentração de NaOH. Na acetilação, também foi observado redução da perda de água em relação à FC (controle). De

acordo com os resultados obtidos, pôde-se observar que a perda de massa volátil está em intervalo igual ou inferior aos valores encontrados na literatura (3-5%) (OUAJAI; SHANKS, 2005; RACHINI et al., 2009; SILVA; AQUINO, 2008).

Tabela 8 - Análise termogravimétrica da FC (controle) e da fibra de celulose modificada.

Fibra de celulose	Perda de massa volátil (%)	T _{início} (°C)	T _{1máxima} DTG (°C)	T _{2máxima} DTG (°C)	Massa residual (%)
FC (controle)	4,5	173	377	-	17,0
FCM-1%	4,5	190	377	-	14,0
FCM-5%	1,5	207	379	-	13,6
FCM-10%	0,6	213	384	-	12,4
FCA	3,9	146	321	371	12,8

Figura 21 - Curvas TG da FC (controle) e da fibra de celulose modificada.

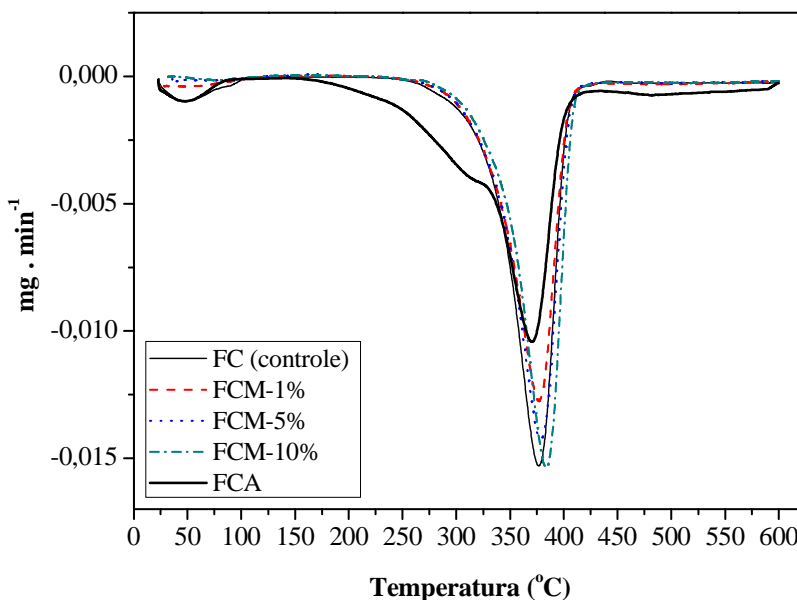


Conforme apresentado nas curvas TG (Figura 21) e DTG (Figura 22), pôde-se observar na segunda etapa da degradação térmica

da FC (controle) e da FCM (1%, 5% e 10%) que a decomposição da celulose ocorreu entre 250-500°C. Os resultados obtidos estão de acordo com estudo realizado por Rachini et al. (2009), onde foi observado na análise térmica de outros materiais celulósicos que o mecanismo de decomposição da celulose variou na faixa de 375-500°C.

Na mercerização, a elevação da concentração de NaOH pôde ter favorecido a hidrólise alcalina da FC (controle) e, conseqüentemente, conduzindo à elevação da estabilidade térmica da FCM-10% em 40°C devido a maior exposição da celulose na segunda etapa da degradação térmica. Os resultados obtidos estão de acordo com Rosa et al. (2009), pois a temperatura da degradação térmica de outra espécie de fibra tratada com 10% de NaOH também foi elevada, favorecendo o aumento da estabilidade térmica do material.

Figura 22 - Curvas DTG da FC (controle) e da fibra de celulose modificada.

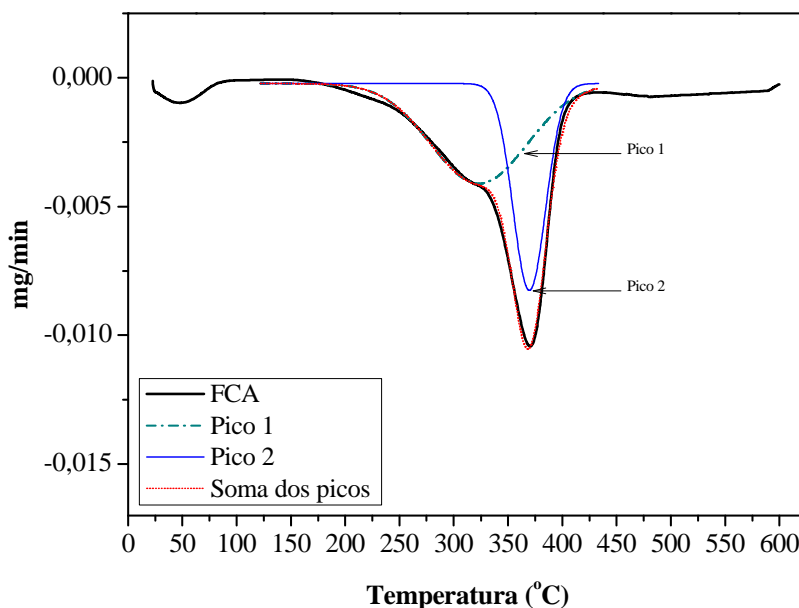


Analisando-se os resultados da termogravimetria da FCA (Figuras 21 e 22), a temperatura do início da degradação térmica da FCM-1% foi reduzida de 190°C para 146°C com a acetilação. Os resultados obtidos mostraram que não foi observado aumento da estabilidade térmica, devido a provável redução da cristalinidade na

celulose com a acetilação da fibra. Estudo semelhante realizado por De Rosa et al. (2011), também mostrou que a estabilidade térmica da fibra diminuiu com a acetilação e que, uma menor temperatura de degradação térmica pode estar relacionada à redução significativa da cristalinidade do material (FREIRE et al., 2006).

A Figura 23 apresenta a deconvolução da curva DTG da FCA. A análise do pico 1 da deconvolução mostrou que o grau de acetilação foi de aproximadamente 39%, confirmando a influência do grupo acetila na redução da estabilidade térmica da fibra e também, a elevada intensidade das bandas observadas no espectro E da Figura 20. O pico 2 apresenta a etapa complementar da degradação térmica da fibra e corresponde ao mecanismo de decomposição da celulose conforme dados da literatura (RACHINI et al., 2009).

Figura 23 - Curva DTG da FCA com os picos da deconvolução. Pico 1 (degradação do percentual de celulose acetilada \cong 39%). Pico 2 (degradação da celulose).



A massa residual da FC (controle) foi reduzida de 17,0% para 12,4% com a FCM-10% devido à hidrólise alcalina da fibra. Conforme estudo realizado por Rosa et al. (2009), a redução da massa residual

pode estar relacionada com a remoção de resíduos hidrolisados durante a mercerização da fibra. A massa residual da FCM-1% foi reduzida de 14,0% para 12,8% com a FCA em função do processo de acetilação. De acordo com a literatura, os resultados obtidos podem estar relacionados com a modificação química da celulose na acetilação (TINGAUT; ZIMMERMANN; LOPEZ-SUEVOS, 2010; ZOU et al., 2012).

4.3 EFEITO DA MERCERIZAÇÃO E ACETILAÇÃO NA MORFOLOGIA DA FIBRA DE CELULOSE

Na Figura 24 estão apresentadas as imagens das micrografias da FC (controle) e da FC tratada com diferentes soluções de NaOH (1%, 5% e 10%).

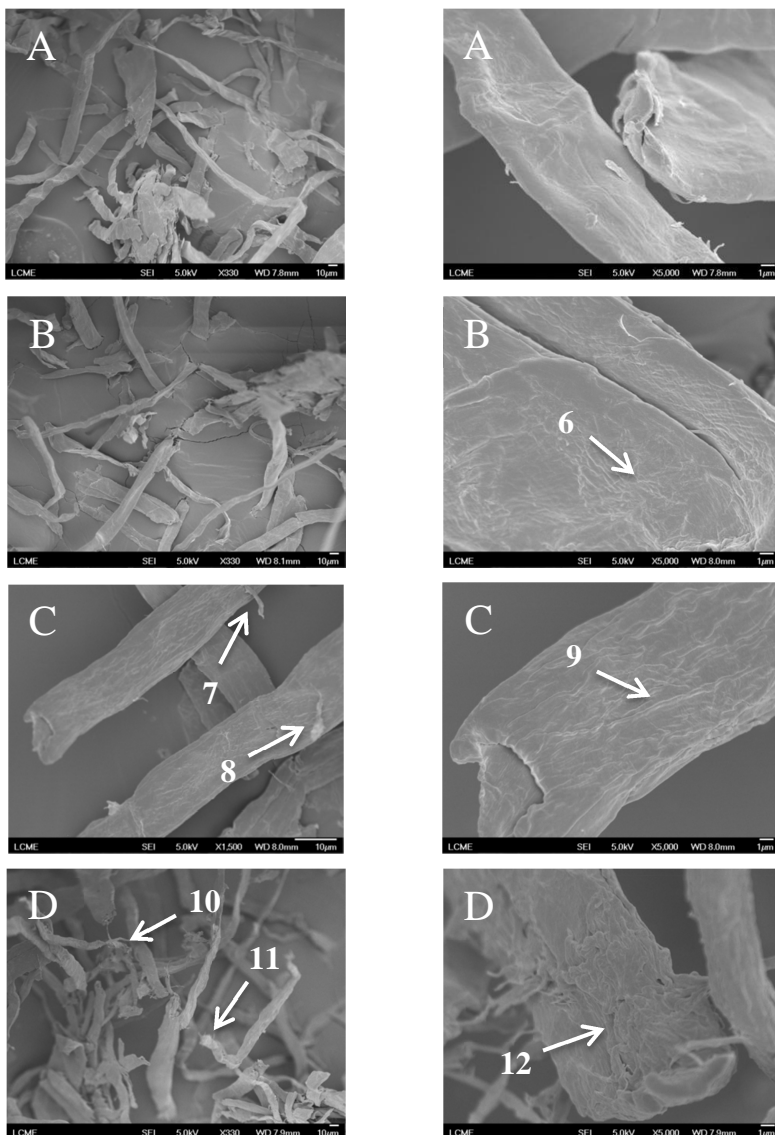
Os segmentos curtos da fibra de eucalipto na imagem A (Figura 24) apresentam morfologia com ausência de fibrilação, superfície regular e lisa, além de seção transversal com predominância retangular e plana.

Conforme mostra a imagem B da Figura 24, o tratamento da superfície da fibra com 1% de NaOH contribuiu para a formação da região rugosa (seta 6), podendo favorecer a adesão com a matriz dos materiais compósitos. De acordo com a literatura, resultados semelhantes foram obtidos por Liu e Wang (2011) e Neto et al. (2013). Estudo realizado com outra espécie de material celulósico mostrou que o efeito da rugosidade na fibra pôde proporcionar maior adesão com a matriz dos compósitos e melhorar o efeito do reforço, devido ao possível aumento da área superficial (NETO et al., 2013).

Na imagem C da Figura 24, observou-se que o tratamento da superfície da fibra com 5% de NaOH contribuiu com a fibrilação (setas 7 e 8) e elevou a região rugosa (seta 9). Estudo semelhante também utilizou o processo de mercerização, onde foi observado que 2% de NaOH reagiu com grupos hidroxila da celulose e favoreceu a fibrilação nas fibras de sisal (ZOU et al., 2012).

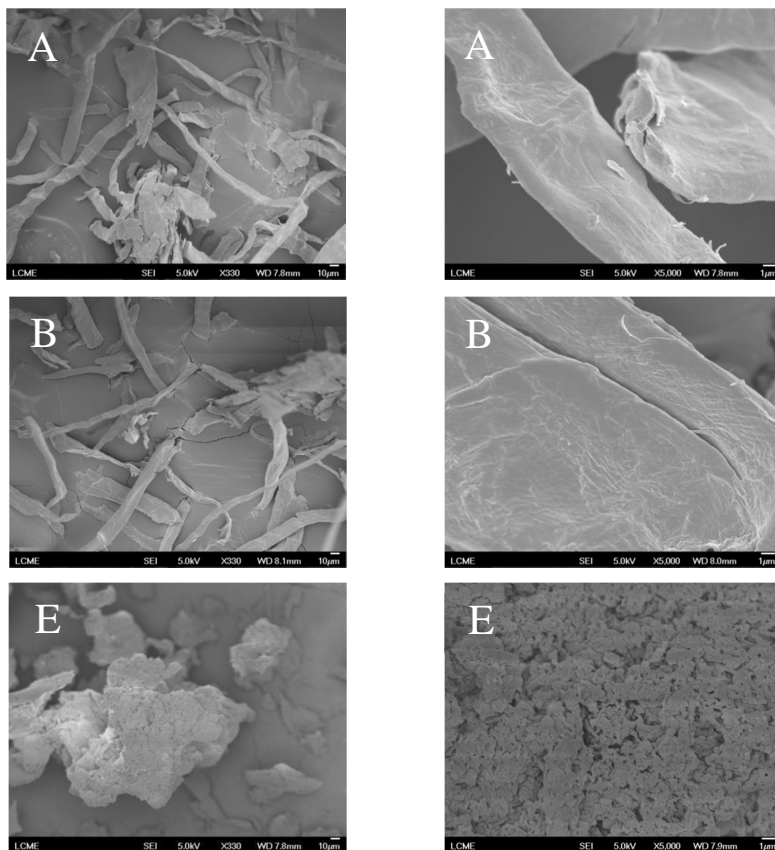
No tratamento superficial da FC com 10% de NaOH, pôde-se observar a formação de rompimentos na superfície da fibra de celulose, conforme mostra a Figura 24 (imagem D, setas 10, 11 e 12). A formação dos rompimentos pode ter ocorrido devido a hidrólise alcalina na superfície da fibra resultante do tratamento com 10% de NaOH. De acordo com a literatura, no tratamento da fibra de outra espécie vegetal com elevada concentração de NaOH, pôde-se observar a formação de defeitos no material devido a hidrólise alcalina e, consequentemente, rompimentos na superfície da fibra (LIU; WANG, 2011).

Figura 24 - Micrografias de MEV da fibra de celulose - A (FC controle), B (FCM-1%, seta 6: região rugosa), C (FCM-5%, setas 7 e 8: fibrilação e seta 9: elevação da região rugosa), D (FCM-10%, setas 10, 11 e 12: rompimentos na superfície da fibra).



Na Figura 25 estão apresentadas as imagens das micrografias da FC (controle), FCM-1% e FCA. Os segmentos curtos da fibra de eucalipto (imagem A), conservados após a modificação superficial do tratamento alcalino com 1% de NaOH (imagem B) foram severamente alterados no processo de acetilação (imagem E).

Figura 25 - Micrografias de MEV da fibra de celulose - A (FC controle), B (FCM-1%), E (FCA).



Na Figura 25, comparando-se a imagem B com a imagem E foram observados na FCA a desagregação ou separação do material celulósico, ruptura na extensão dos segmentos da fibra, seção transversal com predominância circular e morfologia superficial irregular com

elevada rugosidade. De acordo com a literatura, a acetilação também contribuiu com a desagregação das fibras curtas de outra espécie vegetal, no entanto, não foram observadas rupturas na extensão do material (ZOU et al., 2012).

4.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS BIOCOMPÓSITOS E BIONANOCOMPÓSITOS

As propriedades térmicas dos biocompósitos e bionanocompósitos foram analisadas pelos resultados de DSC com o auxílio da microscopia óptica de luz visível e polarizada. Conforme apresentado no item 3.4 do procedimento experimental, após o processo de conformação por prensagem a quente, todas as amostras dos filmes foram resfriadas a temperatura ambiente de $20\pm3^{\circ}\text{C}$ (temperatura do laboratório).

De acordo com estudo realizado por Gregorova (2013), a temperatura de fusão cristalina e a entalpia de fusão dos polímeros são influenciadas pela história térmica aplicada durante a síntese ou processamento dos materiais poliméricos, portanto, o resultado do primeiro ciclo de aquecimento de DSC apresenta informações de um estado real dos cristais do polímero.

A Tabela 9 e a Figura 26 apresentam os resultados da primeira corrida de DSC do PLA, FC (controle) e talco.

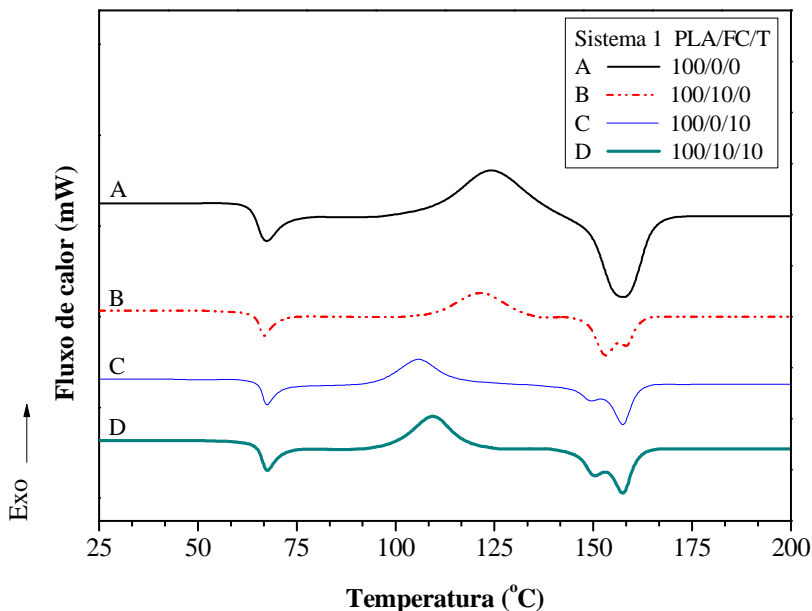
Tabela 9 - Propriedades térmicas do PLA, FC (controle) e talco (1ª corrida).

Sistema l PLA/FC/T	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	T_{m1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{m2} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
100/0/0	65	124	158	-	24,3	25,8	1,6
100/10/0	65	121	153	158	24,5	25,9	1,5
100/0/10	66	106	150	158	25,9	28,2	2,5
100/10/10	66	109	150	158	24,0	25,5	1,6

Os resultados obtidos mostraram que a T_g , T_m e as entalpias de cristalização e fusão dos biocompósitos não foram alteradas com a adição da fibra de celulose e do talco na matriz do PLA. As curvas de DSC apresentadas na Figura 26 mostraram o surgimento de dois picos na T_m (T_{m1} e T_{m2}). De acordo com Ling e Spruiell (2006), amostras do PLA resfriadas rapidamente após o processo de aquecimento apresentaram entalpia de cristalização e também, duplo pico devido aos cristais formados entre a transição vítrea e a cristalização que,

posteriormente foram fundidos em temperatura próxima à dos cristais do polímero.

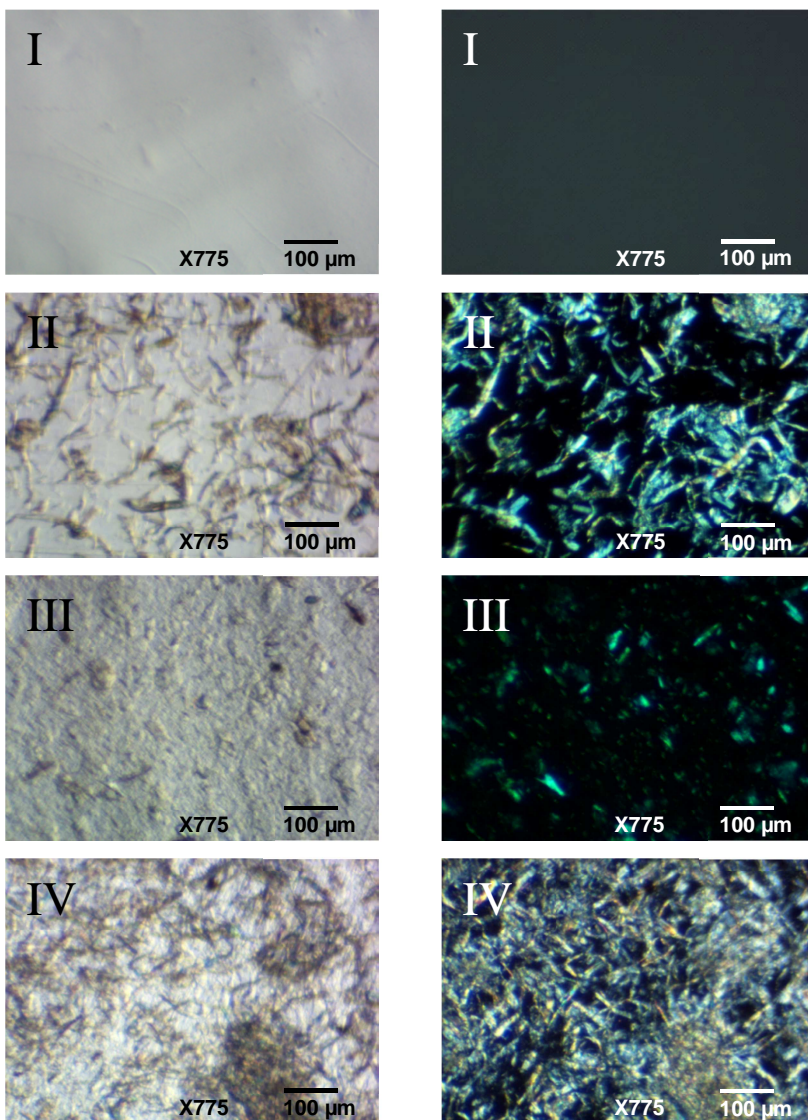
Figura 26 - Curvas de DSC dos filmes selecionados no sistema 1 (1ª corrida).



A temperatura de cristalização dos biocompósitos diminuiu com a adição do PLA/T e do PLA/FC/T. Estudo realizado por Huda et al. (2007) mostrou comportamento semelhante das propriedades térmicas do PLA/FC/T, onde também foi observado redução na T_c , pois a adição da fibra/talco dificultou a mobilidade das cadeias moleculares do polímero. Em particular, o resultado obtido com a adição de 10 g de talco mostrou que a T_c do PLA diminuiu aproximadamente 18°C, concordando com a literatura (BILLMEYER, 1984; KOKTA; DEMBELE; DANEULT, 1985; KRASSIG, 1993).

Os resultados obtidos na Tabela 9 mostraram que a adição da fibra de celulose, talco e simultânea de FC/T na matriz do PLA não alterou a cristalinidade do polímero. A Figura 27 apresenta as imagens das micrografias da superfície dos filmes (sistema 1) que foram obtidas com o auxílio da microscopia óptica de luz visível e polarizada.

Figura 27 - Micrografias do sistema 1 (PLA/FC/T) - I (100/0/0), II (100/10/0), III (100/0/10), IV (100/10/10). À esquerda imagens de microscopia óptica de luz visível e à direita imagens de microscopia óptica de luz polarizada.



Na Figura 27, o PLA (imagem I) e os biocompósitos de PLA/FC/T apresentaram caráter amorfo ($X_c \cong 0$, Tabela 9), pois com o rápido resfriamento dos filmes a temperatura ambiente foi observado ausência de crescimento dos cristais devido à ocorrência de vitrificação antes do início da cristalização do polímero, concordando com Buonocore et al. (2011). A imagem polarizada II apresentou regiões cristalinas que são características apenas da fibra adicionada na matriz do PLA. De acordo com a literatura, nas fibras vegetais, a celulose é o único componente presente na forma cristalina (KIM; NETRAVALI, 2010). Na imagem polarizada III foram observados pequenos traços contendo regiões cristalinas do talco. Conforme apresentado na imagem polarizada IV, a intensidade das regiões cristalinas da fibra foi reduzida com a adição simultânea de talco na matriz do polímero.

De acordo com a literatura, o PLA é um polímero semicristalino que apresenta habilidade de cristalizar-se lentamente, podendo apresentar caráter amorfo quando o material for aquecido e, posteriormente, submetido a um resfriamento rápido e direto a temperatura ambiente. Sabendo-se que a cristalinidade do PLA é lenta, quando o polímero foi submetido a um resfriamento rápido, grande parte das amostras permaneceram amorfas, apresentando baixos valores de cristalinidade ($X_c \cong 0$). No entanto, quando o polímero foi submetido a tratamento térmico (110°C) e, posteriormente, resfriado lentamente em função do tempo (5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 e 120 min.), pôde-se observar elevação na cristalinidade pelos resultados de DSC e crescimento dos cristais do PLA por meio das micrografias ópticas de luz polarizada (GREGOROVA, 2013).

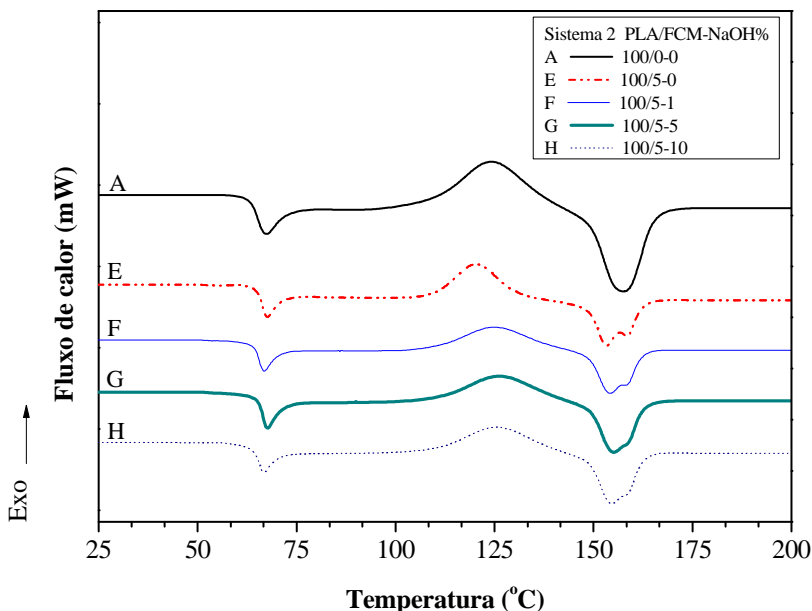
A Tabela 10 e a Figura 28 apresentam os resultados da primeira corrida de DSC do PLA, FC (controle) e FCM com diferentes concentrações de NaOH (1%, 5% e 10%).

Tabela 10 - Propriedades térmicas do PLA, FC (controle) e FCM-NaOH% (1ª corrida).

Sistema 2 PLA/FCM-NaOH%	T_g (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
100/0-0	65	124	158	-	24,3	25,8	1,6
100/5-0	66	120	153	159	25,2	26,9	1,9
100/5-1	66	125	154	158	26,7	28,1	1,5
100/5-5	66	126	155	158	24,1	25,7	1,7
100/5-10	66	126	155	158	24,4	25,9	1,6

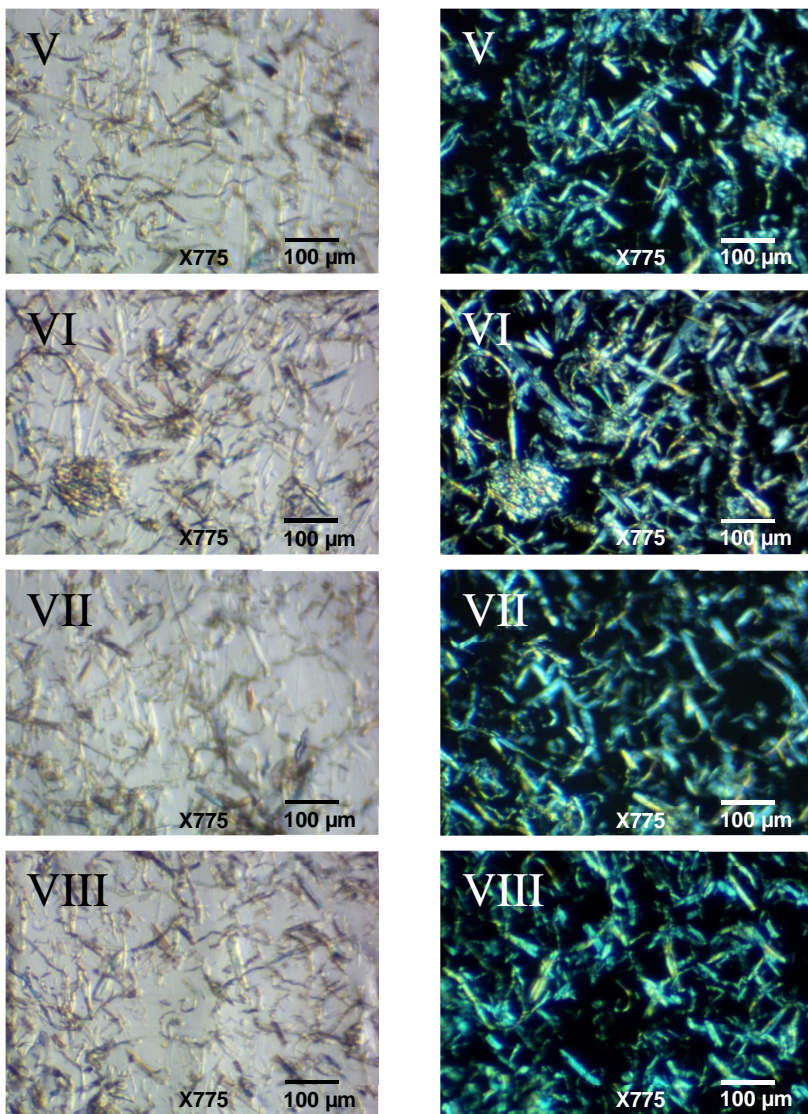
Os resultados obtidos mostraram que a T_g , T_c , T_m e as entalpias de cristalização e fusão dos biocompósitos não foram alteradas com a adição da FC (controle) e FCM-NaOH% na matriz do PLA. As curvas de DSC apresentadas na Figura 28 mostraram o surgimento de dois picos na T_m (T_{m1} e T_{m2}) dos biocompósitos de PLA/FCM-NaOH%, concordando com estudo semelhante realizado por Ling e Spruiell (2006).

Figura 28 - Curvas de DSC dos filmes selecionados no sistema 2 (1ª corrida).



Os resultados obtidos na Tabela 10 mostraram que a adição da FCM com diferentes concentrações de NaOH (1%, 5% e 10%) na matriz do PLA não alterou a cristalinidade do polímero. A Figura 29 apresenta as imagens das micrografias da superfície dos filmes (sistema 2) que foram obtidas com o auxílio da microscopia óptica de luz visível e polarizada.

Figura 29 - Micrografias do sistema 2 (PLA/FCM-NaOH%) - V (100/5-0), VI (100/5-1), VII (100/5-5), VIII (100/5-10). À esquerda imagens de microscopia óptica de luz visível e à direita imagens de microscopia óptica de luz polarizada.



Na Figura 29, os biocompósitos de PLA/FCM-NaOH% apresentaram caráter amorfo ($X_c \cong 0$, Tabela 10), pois com o rápido resfriamento dos filmes a temperatura ambiente foi observado ausência de crescimento dos cristais devido à ocorrência de vitrificação antes do início da cristalização do polímero, concordando com Buonocore et al. (2011).

Nas micrografias dos biocompósitos de PLA da Figura 29, as imagens polarizadas VI, VII e VIII mostraram, respectivamente, que o tratamento da FCM com 1%, 5% e 10% de NaOH não alterou as regiões cristalinas da celulose (KIM; NETRAVALI, 2010) na FC (controle), conforme observado na imagem V.

A Tabela 11 e a Figura 30 apresentam os resultados da primeira corrida de DSC do PLA modificado com a FCA (grau de acetilação $\cong 39\%$).

Tabela 11 - Propriedades térmicas do PLA e da FCA (1ª corrida).

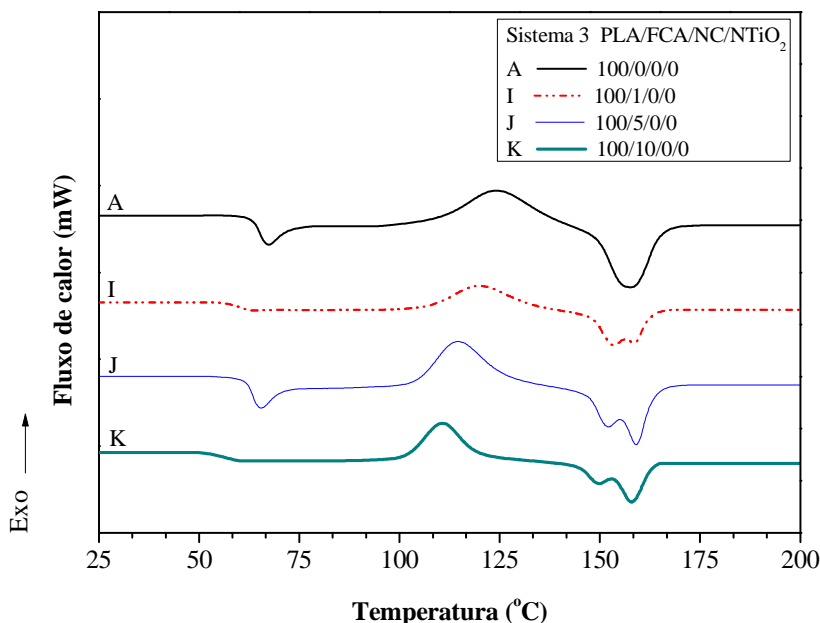
Sistema 3 PLA/FCA	T_g (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
100/0	65	124	158	-	24,3	25,8	1,6
100/1	60	120	154	159	24,8	26,3	1,6
100/5	63	115	152	159	24,7	26,4	1,8
100/10	56	111	150	158	24,3	25,9	1,7

As temperaturas de transição vítrea e cristalização do PLA diminuíram, respectivamente, com a adição de 10 g da FCA em 9°C e 13°C. De acordo com Tingaut, Zimmermann e Lopez-Suevos (2010), a T_g do PLA foi reduzida devido à fraca compatibilidade interfacial entre a fibra e a matriz do polímero. Conforme resultados da Tabela 11 e Figura 30, sugere-se que a adição da FCA na matriz do PLA pode ter dificultado a mobilidade das cadeias moleculares do polímero e proporcionado diminuição na T_c .

Os resultados obtidos mostraram que a T_m e as entalpias de cristalização e fusão dos biocompósitos não foram modificadas com a adição da FCA na matriz do PLA. Estudo semelhante realizado por Tingaut, Zimmermann e Lopez-Suevos (2010) mostrou que as propriedades térmicas do PLA não foram alteradas consideravelmente com a adição da fibra de celulose acetilada na matriz do polímero. As curvas de DSC apresentadas na Figura 30 mostraram o surgimento de dois picos na T_m (T_{m1} e T_{m2}) dos biocompósitos de PLA/FCA, concordando com a literatura (LING; SPRUIELL, 2006).

Os resultados obtidos na Tabela 11 mostraram que a adição da FCA (1 g, 5 g e 10 g; grau de acetilação $\cong 39\%$) na matriz do PLA não alterou a cristalinidade do polímero. De acordo com a literatura, pôde-se observar que a adição de 17,3% em volume mássico da fibra de celulose acetilada (grau de acetilação 17%) na matriz do PLA, também não modificou a cristalinidade do polímero (TINGAUT; ZIMMERMANN; LOPEZ-SUEVOS, 2010).

Figura 30 - Curvas de DSC dos filmes selecionados no sistema 3 (1ª corrida).



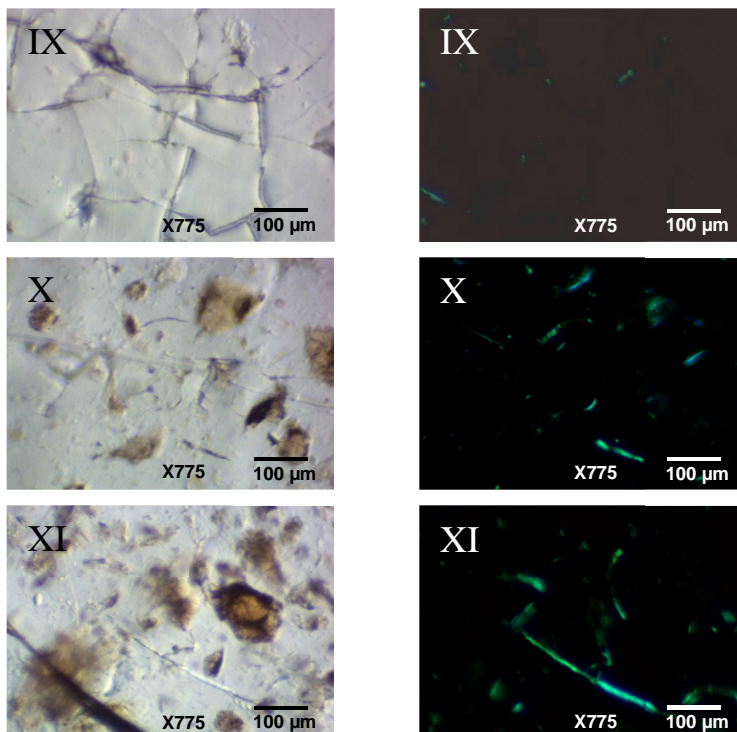
A Figura 31 apresenta as imagens das micrografias da superfície dos filmes (sistema 3) que foram obtidas com o auxílio da microscopia óptica de luz visível e polarizada.

Na Figura 31, os biocompósitos de PLA/FCA apresentaram caráter amorfo ($X_c \cong 0$, Tabela 11), pois com o rápido resfriamento dos filmes a temperatura ambiente foi observado ausência de crescimento dos cristais devido à ocorrência de vitrificação antes do início da cristalização do polímero, concordando com Buonocore et al. (2011).

Nas micrografias dos biocompósitos de PLA da Figura 31, as imagens polarizadas IX, X e XI mostraram que o tratamento da FCA

alterou as regiões cristalinas da celulose na FC (controle), concordando com a redução observada nas bandas características da celulose no espectro E da Figura 19.

Figura 31 - Micrografias do sistema 3 (PLA/FCA) - IX (100/1), X (100/5), XI (100/10). À esquerda imagens de microscopia óptica de luz visível e à direita imagens de microscopia óptica de luz polarizada.



A Tabela 12 e a Figura 32 apresentam os resultados da primeira corrida de DSC do PLA modificado com a NTiO_2 .

Os resultados obtidos mostraram que a T_g , T_c , T_m e as entalpias de cristalização e fusão dos bionanocompósitos não foram alteradas com a adição da NTiO_2 na matriz do PLA. De acordo com estudo semelhante realizado por Buonocore et al. (2011), também foram observadas modificações insignificantes nas propriedades térmicas T_g , T_c , T_m , ΔH_c e ΔH_m dos bionanocompósitos de PLA/NTiO_2 , mostrando que as nanopartículas de TiO_2 não influenciaram nas transições do polímero.

Os resultados obtidos na Tabela 12 mostraram que a adição da NTiO₂ (2,5 g e 7,5 g) na matriz do PLA não alterou a cristalinidade do polímero. A Figura 33 apresenta as imagens das micrografias da superfície dos filmes (sistema 4) que foram obtidas com o auxílio da microscopia óptica de luz visível e polarizada.

Tabela 12 - Propriedades térmicas do PLA, NTiO₂ e NC (1ª corrida).

Sistema 4 PLA/NTiO ₂ /NC	T_g (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
100/0/0	65	124	158	-	24,3	25,8	1,6
100/2,5/0	60	127	156	-	25,1	26,9	1,9
100/7,5/0	60	126	156	-	24,2	25,9	1,9
100/0/2,5	60	118	153	158	24,0	25,5	1,7
100/0/7,5	65	118	153	158	24,8	26,8	2,1
100/0,50/0,50	66	121	155	158	24,7	26,4	1,8

Figura 32 - Curvas de DSC dos filmes de PLA/NTiO₂ selecionados no sistema 4 (1ª corrida).

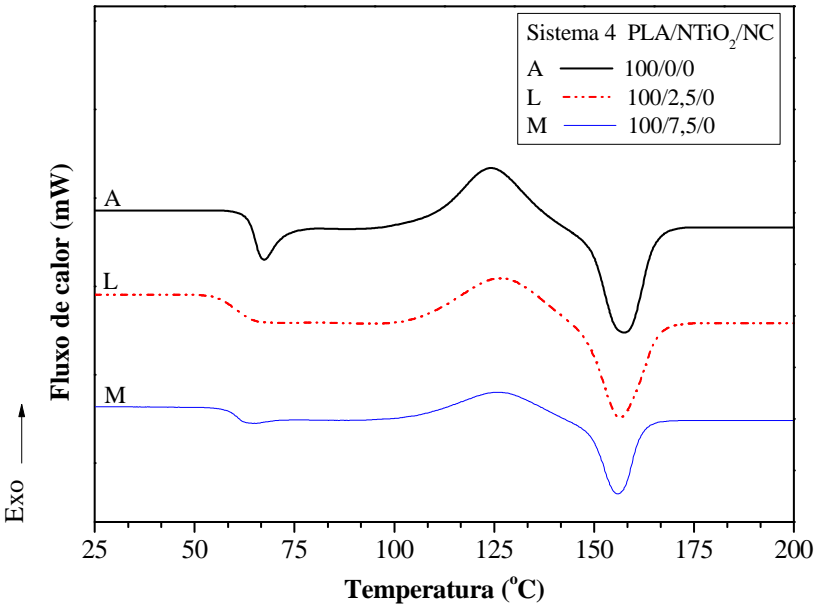
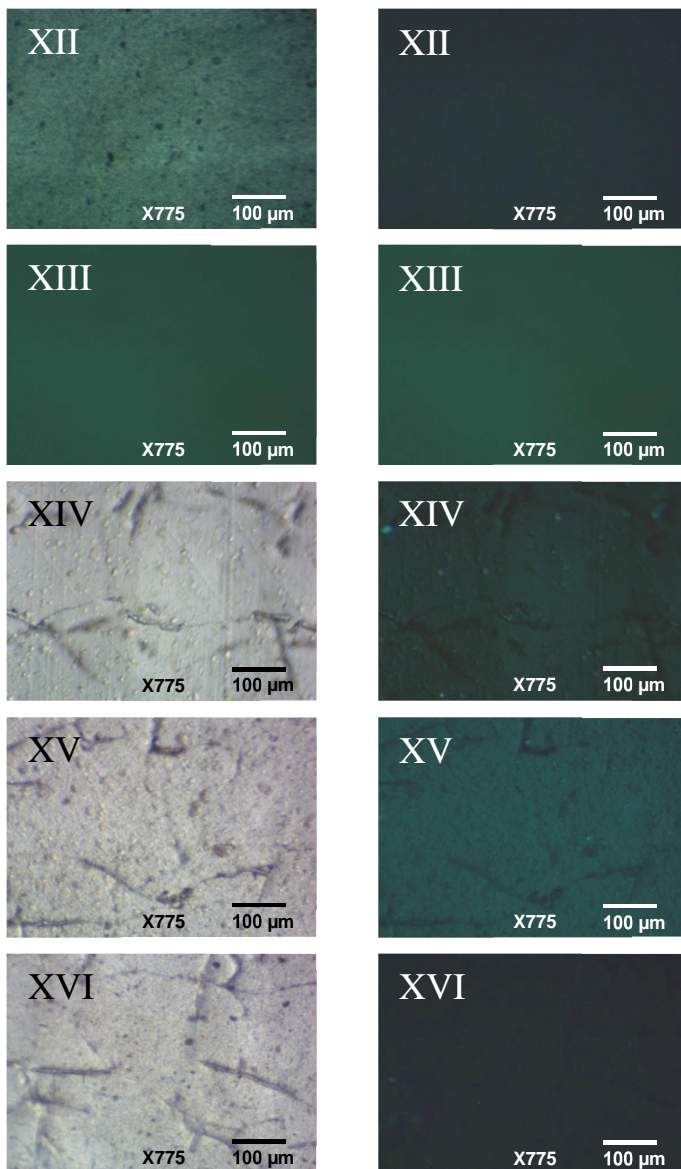


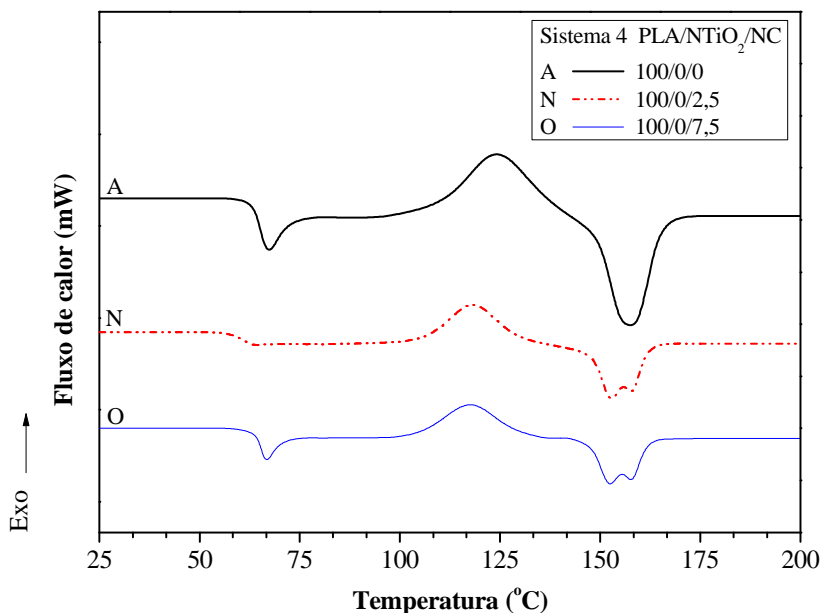
Figura 33 - Micrografias do sistema 4 (PLA/NTiO₂/NC) - XII (100/2,5/0), XIII (100/7,5/0), XIV (100/0/2,5), XV (100/0/7,5), XVI (100/0,50/0,50). À esquerda imagens de microscopia óptica de luz visível e à direita imagens de microscopia óptica de luz polarizada.



Conforme observado nas imagens polarizadas XII e XIII da Figura 33, os bionanocompósitos de PLA/NTiO₂ apresentaram caráter amorfo ($X_c \cong 0$, Tabela 12), pois com o resfriamento dos filmes a temperatura ambiente não foi observado crescimento dos cristais do polímero. De acordo com a literatura, quando as amostras do PLA/nanopartículas de TiO₂ foram resfriadas rapidamente a temperatura ambiente, pôde-se observar que os bionanocompósitos apresentaram caráter amorfo ($X_c \cong 0$) devido a vitrificação antes do início da cristalização do polímero (BUONOCORE et al., 2011).

A Tabela 12 e a Figura 34 apresentam os resultados da primeira corrida de DSC do PLA modificado com o NC.

Figura 34 - Curvas de DSC dos filmes de PLA/NC selecionados no sistema 4 (1ª corrida).



Os resultados obtidos mostraram que a T_g , T_m e as entalpias de cristalização e fusão dos bionanocompósitos não foram alteradas com a adição do NC na matriz do PLA. A T_c do PLA diminuiu com a adição do NC no polímero. Comportamento semelhante das propriedades

térmicas T_g , T_c , T_m , ΔH_c e ΔH_m dos bionanocompósitos de PLA/NC também foi observado por Prashantha et al. (2013).

As curvas de DSC apresentadas na Figura 34 mostraram o surgimento de dois picos na T_m (T_{m1} e T_{m2}) dos bionanocompósitos de PLA/NC. De acordo com Huang et al. (2009) e Wu et al. (2007), o duplo pico presente na fusão dos bionanocompósitos pode ser atribuído a um mecanismo baseado na fusão dos cristais formados no ciclo de aquecimento durante a cristalização, seguido de recristalização e outros processos de fusão a temperaturas mais elevadas.

Os resultados obtidos na Tabela 12 mostraram que a adição do NC (2,5 g e 7,5 g) na matriz do PLA não alterou a cristalinidade do polímero. A Figura 33 apresenta as imagens das micrografias da superfície dos filmes (sistema 4) que foram obtidas com o auxílio da microscopia óptica de luz visível e polarizada.

Conforme observado nas imagens polarizadas XIV e XV da Figura 33, os bionanocompósitos de PLA/NC apresentaram caráter amorfo ($X_c \cong 0$, Tabela 12), pois com o rápido resfriamento dos filmes a temperatura ambiente foi observado ausência de crescimento dos cristais devido à ocorrência de vitrificação antes do início da cristalização do polímero, concordando com Buonocore et al. (2011).

A Tabela 12 e a Figura 35 apresentam os resultados da primeira corrida de DSC do bionanocompósito de PLA/NTiO₂/NC.

No sistema 4, a adição simultânea de 0,5 g dos materiais NTiO₂/NC na matriz do PLA não afetou as propriedades térmicas dos bionanocompósitos (T_g , T_c , T_m , ΔH_c e ΔH_m). Os resultados obtidos na Tabela 12 e Figura 35 mostraram comportamento térmico intermediário aos bionanocompósitos de PLA/NTiO₂ e PLA/NC.

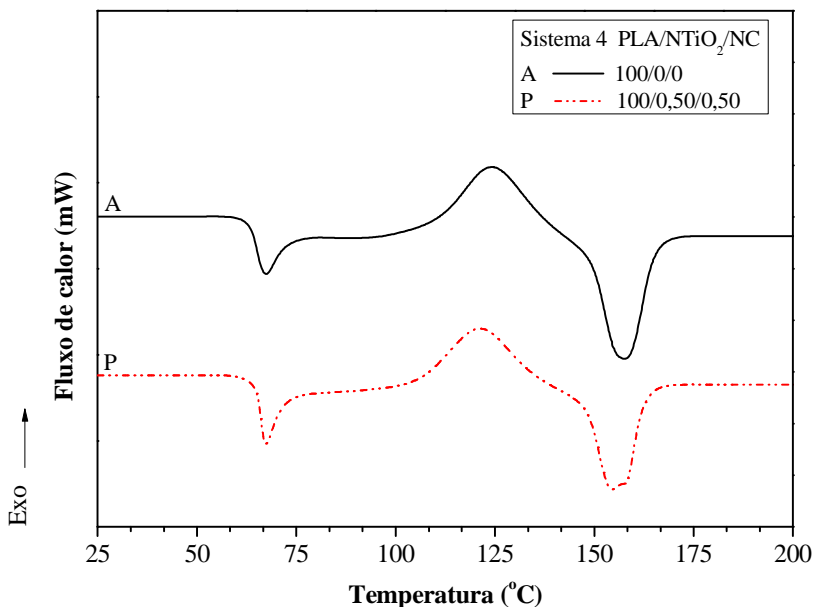
As curvas de DSC apresentadas na Figura 35 mostraram o surgimento de dois picos na T_m (T_{m1} e T_{m2}) dos bionanocompósitos de PLA/NTiO₂/NC, concordando com a literatura (HUANG et al., 2009; WU et al., 2007).

Os resultados obtidos na Tabela 12 mostraram que a adição dos materiais NTiO₂/NC (0,5 g/0,5 g) na matriz do PLA não alterou a cristalinidade do polímero. A Figura 33 apresenta as imagens das micrografias da superfície dos filmes (sistema 4) que foram obtidas com o auxílio da microscopia óptica de luz visível e polarizada.

Conforme observado na imagem polarizada XVI da Figura 33, os bionanocompósitos de PLA/NTiO₂/NC apresentaram caráter amorfo ($X_c \cong 0$, Tabela 12), pois com o rápido resfriamento dos filmes a temperatura ambiente foi observado ausência de crescimento dos cristais

devido à ocorrência de vitrificação antes do início da cristalização do polímero, concordando com Buonocore et al. (2011).

Figura 35 - Curvas de DSC dos filmes de PLA/NTiO₂/NC selecionados no sistema 4 (1ª corrida).



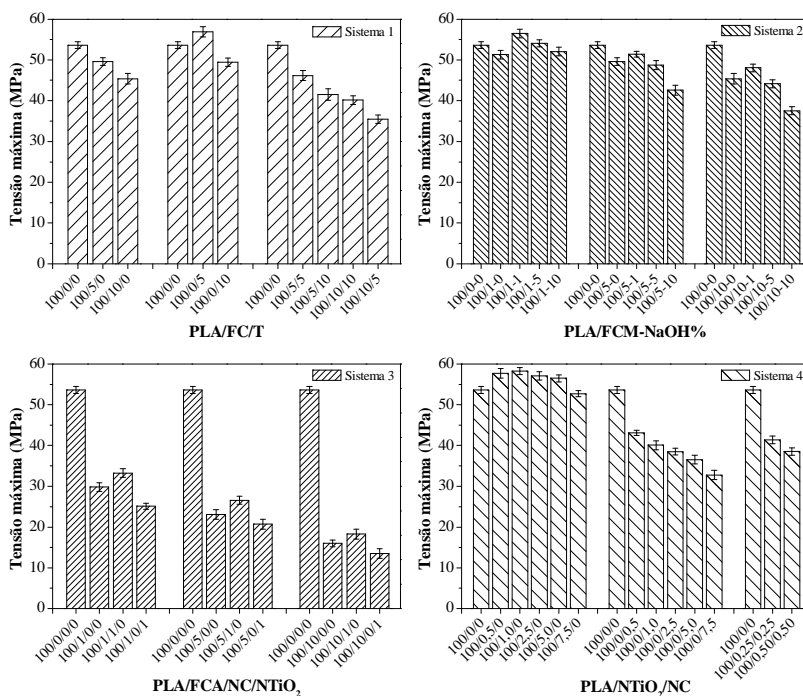
4.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS BIOCOMPÓSITOS E BIONANOCOMPÓSITOS

Os resultados das propriedades mecânicas tensão máxima e tensão na ruptura dos sistemas (1, 2, 3, 4) estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 36 e 37. O valor médio, o desvio-padrão e a comparação múltipla entre as médias das propriedades mecânicas do sistema 1 estão apresentados na Tabela 13.

No sistema 1, os resultados da adição da FC (controle) no PLA mostraram que as tensões máxima e na ruptura dos biocompósitos foram reduzidas com diferenças significativas, devido a provável existência de fraca adesão entre a fibra e a matriz do polímero (micrografia da superfície de fratura da Figura 40, imagem G, seta 13). De acordo com a literatura, nos compósitos poliméricos foi observado ausência de adesão

entre a fibra e o polímero devido à baixa transferência de tensões na interface dos materiais (KE; SUN, 2001). Comportamento semelhante também foi relatado por outros pesquisadores (CHEUNG et al., 2008; OKSMANA; SKRIFVARS; SELIN, 2003), que observaram redução das propriedades mecânicas dos materiais quando foram utilizadas fibras com resistência insuficiente (CHENG et al., 2009).

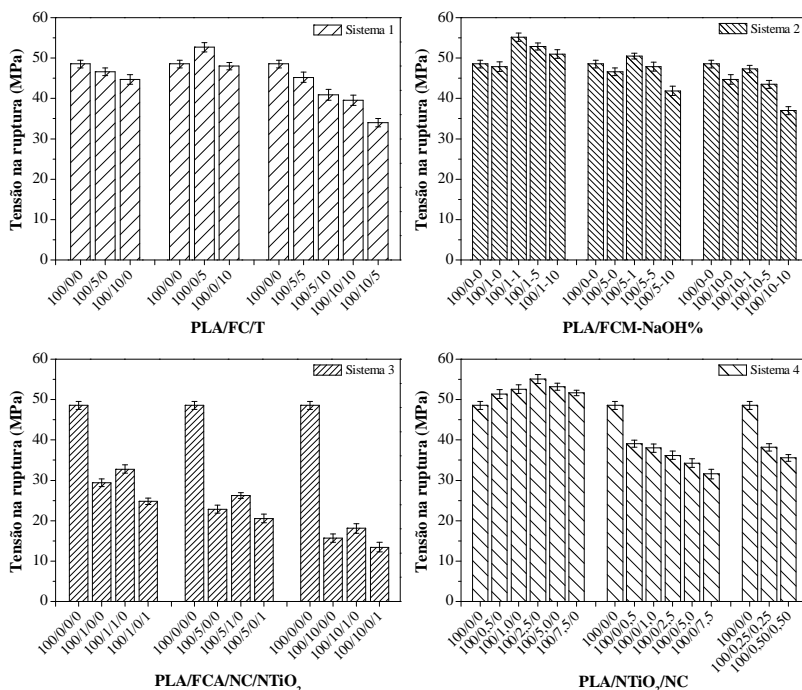
Figura 36 - Tensão máxima dos filmes nos sistemas (1, 2, 3, 4).



As tensões máxima e na ruptura do PLA foram elevadas com a adição do talco até a formulação contendo PLA/FC/T (100/0/5), apresentando diferenças significativas nos resultados. No entanto, quando foram adicionados 10 g de talco (100/0/10) no polímero, observou-se redução nas tensões dos biocompósitos, devido ao surgimento de pequenos pontos de aglomeração das lamelas do talco na matriz do PLA, conforme mostra a micrografia da superfície de fratura da Figura 40 (imagem H, seta 15). De acordo com a literatura, compósitos híbridos apresentaram resultados satisfatórios em aplicações

como materiais de enchimento (HARTIKAINEN et al., 2005; THWEA; LIAOB, 2003), sendo que, a adição de talco proporcionou melhor reforço na matriz do PLA ou de outros polímeros como o PP (DENAC; MUSIL; SMIT, 2004; STAMHUIS, 1984; VELASCO; DE SAJA; MARTINEZ, 1996).

Figura 37 - Tensão na ruptura dos filmes nos sistemas (1, 2, 3, 4).



No sistema 1, as tensões máxima e na ruptura do PLA foram reduzidas com a adição simultânea dos materiais FC e T em qualquer nível de dosagem, apresentando diferenças significativas. A aplicação simultânea dos materiais influenciou nas propriedades mecânicas dos biocompósitos, pois conforme mostra a micrografia da superfície de fratura da Figura 40 (imagem I) foram observados aglomerados da fibra de celulose (seta 16) e do talco (seta 17) na matriz do PLA.

Os resultados da deformação específica e do módulo de elasticidade nos sistemas (1, 2, 3, 4) estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 38 e 39.

Como pode ser observado no sistema 1, os valores da deformação específica do PLA diminuíram com o aumento das respectivas quantidades da FC (controle), T e adição simultânea dos dois materiais, apresentando diferenças significativas.

Nos tratamentos do sistema 1 foram observadas melhorias no módulo de elasticidade em relação a matriz do PLA, não existindo diferença significativa apenas na formulação do sistema PLA/FC/T (100/5/0). Os maiores valores observados do módulo nas formulações contendo FC, T e aplicação simultânea FC/T foram, respectivamente, 3122 MPa (100/10/0, melhoria de 2,4%), 3843 MPa (100/0/10, melhoria de 26,1%) e 3839 MPa (100/5/10, melhoria de 26%). A adição da fibra de celulose, talco ou simultânea dos dois materiais na matriz do polímero, mostrou que houve elevação da rigidez dos biocompósitos.

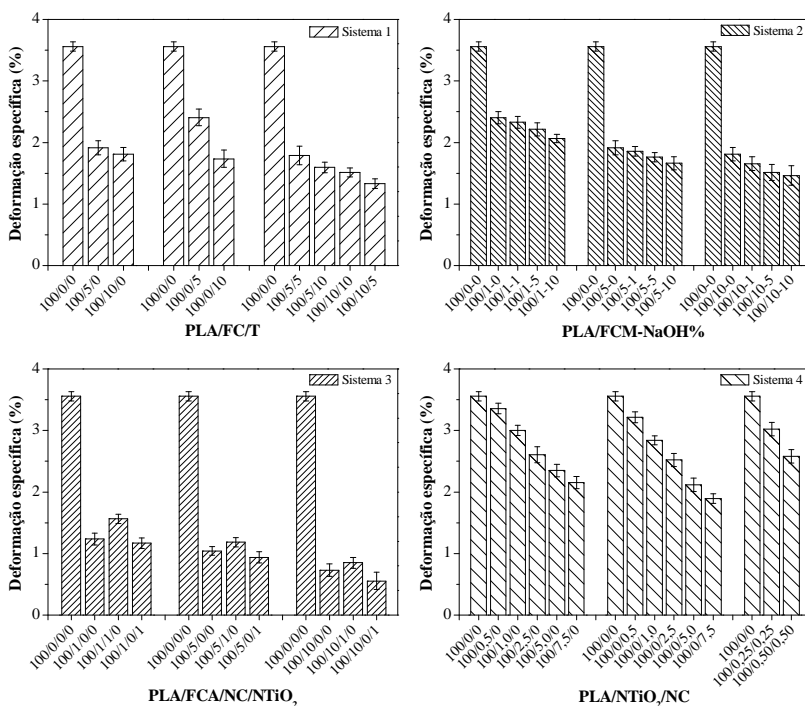
Tabela 13 - Propriedades mecânicas do sistema 1 (PLA/FC/T).[†]

Sistema 1 PLA/FC/T	Tensão máxima (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
100/0/0	53,66 ± 0,84 ^c	48,55 ± 0,96 ^f	3,56 ± 0,08 ^g	3048 ± 43 ^a
100/5/0	49,59 ± 0,92 ^d	46,60 ± 0,97 ^{d,e}	1,91 ± 0,12 ^e	3087 ± 46 ^{a,b}
100/10/0	45,40 ± 1,29 ^c	44,70 ± 1,16 ^e	1,81 ± 0,11 ^{d,e}	3122 ± 53 ^b
100/0/5	56,92 ± 1,25 ^f	52,70 ± 1,16 ^g	2,40 ± 0,14 ^f	3505 ± 51 ^d
100/0/10	49,44 ± 0,97 ^d	48,00 ± 0,94 ^{e,f}	1,73 ± 0,14 ^{c,d}	3843 ± 54 ^e
100/5/5	46,13 ± 1,22 ^c	45,25 ± 1,23 ^{c,d}	1,79 ± 0,15 ^{d,e}	3408 ± 48 ^c
100/5/10	41,54 ± 1,41 ^b	40,89 ± 1,37 ^b	1,59 ± 0,09 ^{b,c}	3839 ± 57 ^e
100/10/10	40,17 ± 1,08 ^b	39,58 ± 1,24 ^b	1,51 ± 0,07 ^b	3775 ± 51 ^e
100/10/5	35,45 ± 1,01 ^a	34,00 ± 1,05 ^a	1,33 ± 0,08 ^a	3408 ± 51 ^c

[†] Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa (p < 0,05).

Na análise do sistema 2, a fibra de celulose mercerizada contribuiu para melhorar o efeito do reforço na matriz do PLA com aplicações limitadas aos volumes mássicos da FCM-NaOH%. Os valores das tensões máxima (Figura 36) e na ruptura (Figura 37) que apresentaram elevação do reforço com diferenças significativas foram, respectivamente, as formulações contendo PLA/FCM-NaOH% (100/1-1, melhoria de 5,3%) e PLA/FCM-NaOH% (100/1-1; 100/1-5; 100/1-10; 100/5-1). O valor médio, o desvio-padrão e a comparação múltipla entre as médias das propriedades mecânicas do sistema 2 estão apresentados na Tabela 14.

Figura 38 - Deformação específica dos filmes nos sistemas (1, 2, 3, 4).



Na análise das propriedades mecânicas dos filmes (sistema 2), o melhor efeito do reforço foi obtido por meio da adição de 1 g da FCM-1% na matriz do PLA (formulação 100/1-1, elevação de 13,7% da tensão na ruptura). Conforme discutido no item 4.3, a superfície da fibra de eucalipto tratada com 1% de NaOH apresentou região rugosa (Figura 24, imagem B, seta 6), concordando com estudo semelhante realizado por Neto et al. (2013), onde a elevação da área superficial devido à rugosidade da fibra proporcionou melhorias no efeito do reforço dos biocompósitos.

O tratamento da superfície da fibra de celulose com 5% de NaOH também melhorou a tensão na ruptura dos biocompósitos (formulação contendo 100/1-5, aumento de 9%), pois a elevação da região rugosa (Figura 24, imagem C, seta 9), pode ter favorecido a adesão interfacial da fibra com a matriz do PLA, concordando com estudo realizado por Zou et al. (2012).

No sistema 2 (Figura 39), o módulo de elasticidade foi reduzido em função da adição da FCM-NaOH% na matriz do PLA. A maior diferença observada no módulo dos biocompósitos foi uma redução de 29% com a formulação 100/10-10, apresentando resultado significativo em relação ao polímero.

Dessa maneira, os resultados obtidos com a deformação específica e módulo de elasticidade dos biocompósitos no sistema 2 mostraram que a fragilidade do PLA aumentou com a adição de diferentes volumes mássicos da FCM-NaOH.

Tabela 14 - Propriedades mecânicas do sistema 2 (PLA/FCM-NaOH%).[†]

Sistema 2 PLA/FCM-NaOH%	Tensão máxima (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
100/0-0	53,66 ± 0,84 ^f	48,55 ± 0,96 ^e	3,56 ± 0,08 ⁱ	3048 ± 43 ^{g,h}
100/1-0	51,30 ± 1,06 ^e	47,90 ± 1,20 ^{d,e}	2,40 ± 0,10 ^h	3001 ± 45 ^{f,g}
100/1-1	56,48 ± 1,06 ^g	55,20 ± 1,03 ^h	2,33 ± 0,10 ^{g,h}	2949 ± 58 ^f
100/1-5	54,07 ± 0,88 ^f	52,90 ± 0,88 ^g	2,21 ± 0,11 ^{f,g}	2784 ± 45 ^e
100/1-10	52,05 ± 1,07 ^e	51,00 ± 1,05 ^f	2,07 ± 0,07 ^{e,f}	2674 ± 47 ^d
100/5-0	49,59 ± 0,92 ^d	46,60 ± 0,97 ^d	1,91 ± 0,12 ^{d,e}	3087 ± 46 ^h
100/5-1	51,44 ± 0,72 ^e	50,50 ± 0,71 ^f	1,86 ± 0,07 ^d	2736 ± 42 ^{d,e}
100/5-5	48,74 ± 1,12 ^d	47,90 ± 1,10 ^{d,e}	1,76 ± 0,07 ^{c,d}	2664 ± 53 ^d
100/5-10	42,60 ± 1,21 ^b	41,90 ± 1,20 ^b	1,66 ± 0,10 ^{b,c}	2549 ± 56 ^c
100/10-0	45,40 ± 1,29 ^c	44,70 ± 1,16 ^c	1,81 ± 0,11 ^{c,d}	3122 ± 53 ^h
100/10-1	48,08 ± 0,97 ^d	47,30 ± 0,95 ^{d,e}	1,65 ± 0,11 ^{b,c}	2340 ± 47 ^b
100/10-5	44,16 ± 1,00 ^c	43,50 ± 0,97 ^c	1,51 ± 0,13 ^{a,b}	2242 ± 58 ^a
100/10-10	37,54 ± 0,96 ^a	37,00 ± 0,94 ^a	1,46 ± 0,16 ^a	2168 ± 51 ^a

[†] Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa (p < 0,05).

Os resultados da tensão máxima, tensão na ruptura, deformação específica e módulo de elasticidade do sistema 3 (PLA/FCA/NC/NTiO₂) estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 36, 37, 38 e 39. O valor médio, o desvio-padrão e a comparação múltipla entre as médias das propriedades mecânicas do sistema 3 estão apresentados na Tabela 15.

Na análise do sistema 3, a adição da FCA na matriz do PLA reduziu as propriedades mecânicas dos filmes com diferença significativa, mesmo quando foram adicionados nas formulações dos

bionanocompósitos 1 g de NC ou 1 g de NTiO₂. Os resultados mostraram diferença significativa nas tensões máxima e na ruptura, deformação específica (exceto para 100/10/1/0) e módulo de elasticidade (exceto para as formulações 100/1/1/0 e 100/10/1/0).

Tabela 15 - Propriedades mecânicas do sistema 3 (PLA/FCA/NC/NTiO₂).[†]

Sistema 3 PLA/FCA/NC/NTiO ₂	Tensão máxima (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
100/0/0/0	53,66 ± 0,84 ⁱ	48,55 ± 0,96 ⁱ	3,56 ± 0,08 ^h	3048 ± 43 ^h
100/1/0/0	29,79 ± 1,04 ^g	29,42 ± 0,96 ^g	1,24 ± 0,10 ^f	2508 ± 39 ^{d,e}
100/1/1/0	33,25 ± 1,05 ^h	32,75 ± 1,03 ^h	1,56 ± 0,08 ^g	2433 ± 46 ^{b,c}
100/1/0/1	25,10 ± 0,76 ^f	24,80 ± 0,79 ^f	1,17 ± 0,09 ^{e,f}	2424 ± 53 ^{b,c}
100/5/0/0	23,08 ± 1,15 ^e	22,84 ± 1,01 ^e	1,04 ± 0,07 ^{d,e}	2393 ± 39 ^b
100/5/1/0	26,57 ± 0,95 ^f	26,25 ± 0,72 ^f	1,18 ± 0,08 ^f	2568 ± 39 ^{e,f}
100/5/0/1	20,69 ± 1,21 ^d	20,55 ± 1,07 ^d	0,94 ± 0,09 ^{c,d}	2479 ± 41 ^{c,d}
100/10/0/0	15,96 ± 0,86 ^b	15,68 ± 1,03 ^b	0,73 ± 0,10 ^b	2324 ± 39 ^a
100/10/1/0	18,25 ± 1,22 ^c	18,10 ± 1,20 ^c	0,85 ± 0,09 ^{b,c}	2641 ± 44 ^g
100/10/0/1	13,52 ± 1,17 ^a	13,44 ± 1,17 ^a	0,55 ± 0,14 ^a	2589 ± 52 ^{f,g}

[†] Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa (p < 0,05).

Apesar das análises dos espectros de FTIR (Figuras 19 e 20) e a deconvolução da curva DTG da FCA (Figura 23) terem mostrado que a acetilação da FC foi bem sucedida (grau de acetilação \cong 39%), pôde-se observar que as alterações com anidrido acético na superfície da fibra de eucalipto não contribuíram para melhorar as propriedades mecânicas do PLA. Conforme discutido no item 4.3, a imagem E da Figura 25 mostrou que a acetilação influenciou na ruptura da extensão dos segmentos da fibra de celulose. Dessa maneira, os valores das tensões, deformação e módulo dos biocompósitos e bionanocompósitos (sistema 3) foram reduzidos, pois a acetilação da fibra não favoreceu a adesão com a matriz do PLA, conforme apresentado nas micrografias da superfície de fratura (Figura 42). De acordo com a literatura, a adição de volumes mássicos da fibra de celulose (10% e 17%) com grau de acetilação de 3,5%, 8,5% e 17,0% na matriz do PLA não influenciaram significativamente o reforço dos bionanocompósitos (TINGAUT; ZIMMERMANN; LOPEZ-SUEVOS, 2010).

Os bionanocompósitos de PLA/FCA/NC apresentaram pequena melhoria nas propriedades mecânicas (tensões máxima e na ruptura, deformação específica e módulo de elasticidade) em relação ao PLA/FCA/NTiO₂. Sugere-se que o comprimento do nanotubo de caulim pôde ter contribuído com a diferença observada nas propriedades mecânicas dos bionanocompósitos do sistema 3.

Na Tabela 16 estão apresentados o valor médio, o desvio-padrão e a comparação múltipla entre as médias das propriedades mecânicas do sistema 4.

Tabela 16 - Propriedades mecânicas do sistema 4 (PLA/NTiO₂/NC).[†]

Sistema 4 PLA/NTiO ₂ /NC	Tensão máxima (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
100/0/0	53,66 ± 0,84 ^f	48,55 ± 0,96 ^e	3,56 ± 0,08 ^h	3048 ± 43 ^f
100/0,5/0	57,69 ± 1,18 ^{g,h}	51,40 ± 1,07 ^f	3,36 ± 0,09 ^g	3111 ± 35 ^f
100/1,0/0	58,28 ± 0,83 ^h	52,58 ± 1,05 ^{f,g}	3,00 ± 0,08 ^f	3237 ± 31 ^g
100/2,5/0	57,10 ± 0,99 ^{g,h}	55,10 ± 1,10 ^h	2,61 ± 0,13 ^d	3335 ± 39 ^h
100/5,0/0	56,49 ± 0,89 ^g	53,20 ± 0,89 ^g	2,35 ± 0,10 ^c	3213 ± 32 ^g
100/7,5/0	52,74 ± 0,75 ^f	51,63 ± 0,68 ^f	2,16 ± 0,10 ^b	2945 ± 33 ^e
100/0/0,5	43,06 ± 0,64 ^e	39,11 ± 0,87 ^d	3,21 ± 0,09 ^g	2099 ± 48 ^a
100/0/1,0	40,06 ± 1,09 ^d	38,00 ± 1,05 ^d	2,84 ± 0,07 ^e	2140 ± 49 ^{a,b}
100/0/2,5	38,48 ± 0,85 ^c	36,20 ± 1,03 ^c	2,52 ± 0,10 ^d	2181 ± 50 ^{b,c}
100/0/5,0	36,54 ± 1,09 ^b	34,25 ± 1,06 ^b	2,12 ± 0,11 ^b	2228 ± 40 ^c
100/0/7,5	32,77 ± 1,17 ^a	31,60 ± 1,17 ^a	1,90 ± 0,08 ^a	2298 ± 48 ^d
100/0,25/0,25	41,40 ± 0,94 ^d	38,15 ± 0,94 ^d	3,02 ± 0,11 ^f	2220 ± 40 ^c
100/0,50/0,50	38,55 ± 0,93 ^c	35,58 ± 0,84 ^{b,c}	2,58 ± 0,11 ^d	2335 ± 53 ^d

[†] Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa (p < 0,05).

No sistema 4 (PLA/NTiO₂/NC), as tensões máxima (Figura 36) e na ruptura (Figura 37) do PLA foram elevadas com a adição de NTiO₂ até as formulações contendo, respectivamente, 100/1,0/0 e 100/2,5/0. Os resultados que apresentaram maior diferença significativa em relação ao PLA foram 58,28 MPa na tensão máxima (100/1,0/0; melhoria de 8,6%; 1 g de NTiO₂) e 55,10 MPa na tensão de ruptura (100/2,5/0; melhoria de 13,5%; 2,5 g de NTiO₂). Com a adição sucessiva de NTiO₂ na matriz do polímero, a deformação específica dos filmes (Figura 38) foi reduzida em até 39,3% na formulação contendo 100/7,5/0. O módulo de

elasticidade (Figura 39) foi elevado com a adição de NTiO_2 até a formulação contendo 100/2,5/0, apresentando melhoria em relação ao PLA com diferença significativa de 9,4%.

Os resultados do ensaio de tração dos bionanocompósitos mostraram que os valores da tensão máxima, tensão na ruptura e do módulo de elasticidade aumentaram e depois diminuíram à medida que o teor de NTiO_2 foi elevado nas formulações. De acordo com a literatura, estudo semelhante mostrou que a adição de 2% de TiO_2 elevou a tensão máxima do PLA devido ao efeito do reforço das nanopartículas. No entanto, quando foram adicionados 5% e 10% de TiO_2 no PLA, pôde-se observar redução da tensão máxima devido a agregação inevitável das nanopartículas na matriz do polímero. Além disso, os valores da deformação específica dos bionanocompósitos também diminuíram com a elevação do teor de nanopartículas de TiO_2 adicionado no PLA (BUONOCORE et al., 2011).

No sistema 4, a adição do NC na matriz do PLA reduziu as propriedades mecânicas dos bionanocompósitos com diferenças significativas, conforme apresentado nos resultados da tensão máxima (Figura 36), tensão na ruptura (Figura 37), deformação específica (Figura 38) e módulo de elasticidade (Figura 39).

Na análise das tensões máxima e na ruptura dos bionanocompósitos obtidos via conformação dos filmes por prensagem a quente, pôde-se observar, respectivamente, redução do reforço em 38,9% e 34,9% com a adição de 7,5 g do NC na matriz do PLA. Além disso, o módulo de elasticidade do PLA foi reduzido em 31,1% com a adição de 0,5 g do NC na matriz do polímero (formulação 100/0/0,5). As reduções nas propriedades mecânicas do PLA com a adição dos nanotubos de caulim podem ter ocorrido devido à influência do processo de prensagem a quente, onde as taxas de cisalhamento são extremamente baixas. De acordo com a literatura, na preparação de bionanocompósitos via moldagem por injeção, os nanotubos de caulim (nanotubos haloisita) foram orientados na matriz do PLA pelas forças de cisalhamento atuantes no processo, resultando na elevação da tensão na ruptura e do módulo de elasticidade (LIU; ZHANG; ZHOU, 2013; PRASHANTHA et al., 2013).

A deformação específica do PLA foi reduzida em 46,6% com a adição de 7,5 g do NC no PLA (formulação 100/0/7,5), devido a provável fragilização da matriz do polímero. De acordo com estudo semelhante realizado por Prashantha et al. (2013), a adição de 6,0% do nanotubo haloisita no PLA reduziu em 28% a deformação específica, apresentando fragilização significativa dos bionanocompósitos.

No sistema 4, a adição simultânea da NTiO_2 e do NC na matriz do PLA também reduziu as propriedades mecânicas dos bionanocompósitos. Os resultados obtidos apresentaram diferença significativa e comportamento mecânico similar aos filmes contendo apenas PLA/NC.

De acordo com o gráfico dos resíduos para avaliação das suposições da ANOVA, apresentado, respectivamente, nos apêndices A, B, C e D para as propriedades mecânicas dos sistemas 1, 2, 3 e 4 (tensão máxima, tensão na ruptura, deformação específica e módulo de elasticidade), pôde-se observar para todos os resultados obtidos que os pontos estão em torno de uma linha, validando a suposição de normalidade dos dados. Além disso, os pontos se distribuem aleatoriamente em torno da linha horizontal, sugerindo que a suposição de variância constante está razoavelmente satisfeita, validando os resultados da ANOVA.

4.6 MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DOS BIOCOMPÓSITOS E BIONANOCOMPÓSITOS

Na Figura 40 estão apresentadas as imagens da morfologia da superfície de fratura do sistema 1.

Comparando-se a imagem F com as micrografias G, H e I, observou-se que a fratura do PLA tem uma superfície lisa, sem a presença de irregularidade. A rugosidade observada na imagem G é característica da dispersão de 10 g da FC não modificada (fase dispersa) na matriz do PLA (fase contínua). Na imagem G também foi observado espaço vazio (seta 13), indicando fraca adesão interfacial entre a matriz do PLA e a FC (controle). A redução nas propriedades mecânicas dos biocompósitos está relacionada com os resultados da fraca adesão entre o PLA/FC, concordando com estudo semelhante realizado por Wang et al. (2011).

A micrografia da superfície de fratura do PLA/T (imagem H, Figura 40) mostrou que as lamelas do talco foram distribuídas na matriz do polímero (seta 14), no entanto, uma observação mais atenta da adição de 10 g do T (seta 15) apresentou lamelas agrupadas na matriz do PLA, concordando com o resultado da redução do reforço discutido no item 4.5. Na Figura 40 (imagem I) foram observados aglomerados da fibra de celulose (seta 16) e do talco (seta 17) na matriz do PLA. Além da aglomeração, a adição simultânea da FC (controle) e do talco na matriz do PLA também influenciou na redução das propriedades mecânicas dos biocompósitos. De acordo com estudo realizado por

Huda et al. (2007), pôde-se observar agregação da fibra de celulose com o talco nos biocompósitos e, também, fragmentação da fibra na matriz do polímero.

As imagens da morfologia da superfície de fratura do sistema 2 estão apresentadas na Figura 41.

Na micrografia da superfície de fratura da Figura 41 (imagem J) foi observado que a adição de 1 g da FCM-1% no PLA pôde ter favorecido a adesão com a matriz do polímero conforme indicado pelas setas 18 e 19. De acordo com os resultados obtidos no item 4.5, a tensão na ruptura do PLA/FCM-NaOH% foi elevada em 13,7% (formulação 100/1-1), concordando com Neto et al. (2013), onde o efeito da rugosidade na fibra pôde proporcionar maior adesão com a matriz dos compósitos.

Na micrografia da superfície de fratura da Figura 41 (imagem K) também foi observado que a adição de 1 g da FCM-5% no PLA pôde ter favorecido a adesão com a matriz do polímero (seta 20). De acordo com os resultados obtidos no item 4.5, a tensão na ruptura foi elevada em 9% (formulação 100/1-5), concordando com a literatura, onde foi observado melhoria na adesão interfacial com a adição da fibra mercerizada na matriz do PLA (ZOU et al., 2012).

Na micrografia apresentada na imagem L foram observados espaços vazios (seta 21), mostrando que a adição de 10 g da FCM-10% no PLA não favoreceu a adesão interfacial com a matriz do polímero e influenciou na redução das propriedades mecânicas dos biocompósitos. Na imagem L também podem ser observados aglomerados da fibra mercerizada (seta 22) e região característica de fratura frágil (seta 23). De acordo com a literatura, no tratamento da fibra com elevada concentração de NaOH (LIU; WANG, 2011), o comprimento da fibra tende a diminuir e influenciar no comportamento das propriedades mecânicas do material (KIM; NETRAVALI, 2010).

Na Figura 42 estão apresentadas as imagens da morfologia da superfície de fratura do sistema 3.

Conforme mostra a imagem M, com a adição de 10 g da FCA na matriz do PLA pôde-se observar fratura frágil e aglomerado (seta 24). O tratamento superficial da fibra no processo de acetilação não contribuiu para melhorar a adesão com o PLA e, consequentemente, influenciou na diminuição das propriedades mecânicas dos biocompósitos.

A imagem N da Figura 42 apresenta a microscopia da superfície de fratura dos filmes de PLA contendo FCA (setas 25 e 26) e NC (seta 27). A imagem O mostra a ampliação da área indicada pela seta 27, onde foi observada a dispersão do NC na matriz do PLA.

Figura 40 - Micrografias de MEV do sistema 1 (PLA/FC/T) - F (100/0/0); G (100/10/0) - seta 13 (espaço vazio); H (100/0/10) - seta 14 (lamelas do talco) e seta 15 (aglomerado das lamelas do talco); I (100/10/10) - seta 16 (fibra de celulose) e seta 17 (talco).

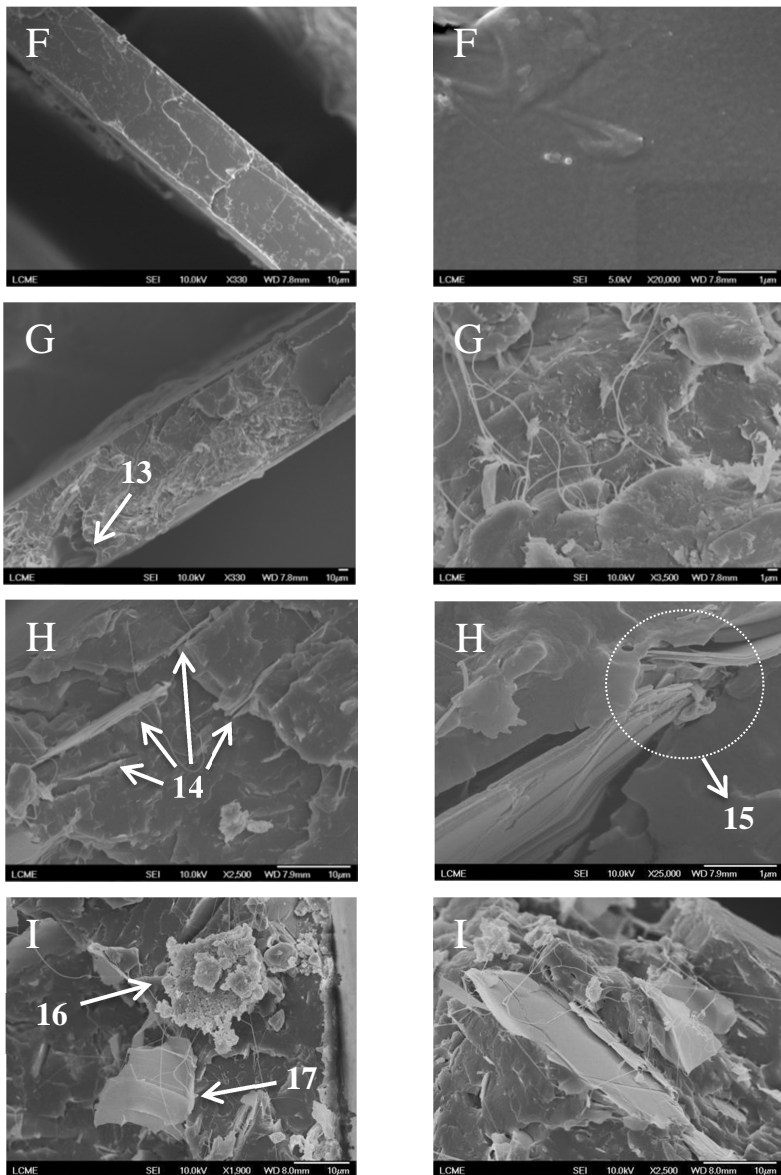
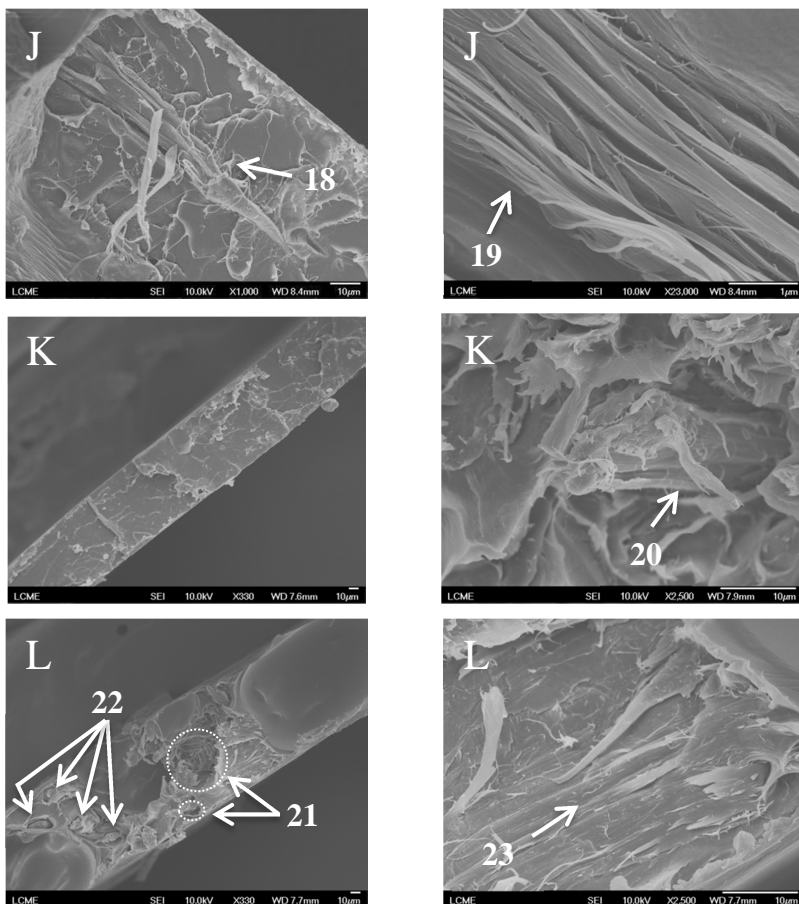


Figura 41 - Micrografias de MEV do sistema 2 (PLA/FCM-NaOH%) - J (100/1-1) - setas 18 e 19 (adesão da FCM com a matriz do PLA); K (100/1-5) - seta 20 (adesão da FCM com a matriz do PLA); L (100/10-10) - seta 21 (espaços vazios), seta 22 (aglomerado da FCM) e seta 23 (fratura frágil).



A imagem P da Figura 42 apresenta a morfologia do PLA contendo FCA (seta 28) e NTiO₂ (seta 29). A imagem Q mostra a ampliação da área indicada pela seta 29, onde foi verificado o comportamento da dispersão da NTiO₂ no PLA.

Pela análise das morfologias na Figura 42, pôde-se observar dispersão da FCA, NC e NTiO₂ na matriz do PLA. A adição simultânea

da FCA/NC ou da FCA/NTiO₂ no PLA também influenciou na fragilização dos filmes. Como o tratamento do processo de acetilação reduziu os segmentos curtos da fibra (item 4.3), pôde-se observar que a adição da FCA no PLA não favoreceu a adesão com a matriz do polímero. Dessa maneira, pôde-se observar que as propriedades mecânicas dos biocompósitos e bionanocompósitos não foram melhoradas no sistema 3, concordando com a literatura, onde a adição da fibra de celulose acetilada na matriz do PLA não influenciou significativamente o reforço dos bionanocompósitos (TINGAUT; ZIMMERMANN; LOPEZ-SUEVOS, 2010).

Na Figura 43 estão apresentadas as imagens da morfologia da superfície de fratura do sistema 4.

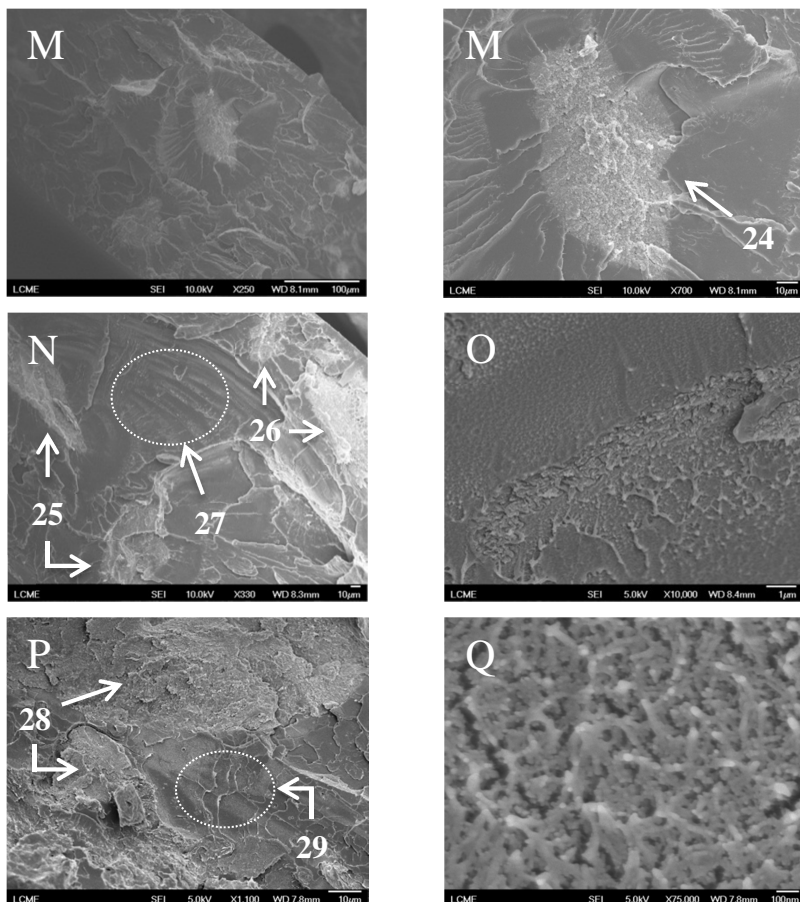
As micrografias das imagens R e S mostram a adição de 1 g da NTiO₂ no PLA, onde foi observado ausência de aglomerados e dispersão das nanopartículas na matriz do polímero. Conforme apresenta a imagem S, mesmo não sendo visualizada aglomeração no bionanocompósito, pequenos agregados com dimensão inferior a 100 nm podem estar presentes na matriz do PLA. Nas micrografias da superfície de fratura da Figura 43 (imagens R e S) foi observado adesão entre a NTiO₂ e a matriz do PLA, confirmando as melhorias nas propriedades mecânicas dos bionanocompósitos. Estudo semelhante realizado por Buonocore et al. (2011) mostrou que com a adição de 2% de TiO₂ na matriz do PLA, pôde-se observar dispersão satisfatória e adesão interfacial entre as nanopartículas e a matriz do polímero.

As micrografias das imagens T e U da Figura 43 apresentam a adição de 1 g do NC no PLA, onde não foram visualizados vazios ou nanotubos deslocados na matriz do polímero. Na morfologia da imagem U, mesmo sendo visualizado pequeno aglomerado (seta 30), pôde-se observar dispersão satisfatória do NC na matriz do PLA. Conforme apresentado no item 4.5, as reduções observadas nas propriedades mecânicas do PLA com a adição do NC, podem ter ocorrido devido à influência do processo de prensagem a quente.

De acordo com a literatura, pôde-se observar por meio das imagens da MEV, que as faces das extremidades dos nanotubos haloisita estavam posicionadas em direção à superfície de fratura dos bionanocompósitos. O comportamento observado nas imagens da MEV ocorreu devido à orientação dos nanotubos na matriz do PLA com as forças de cisalhamento atuantes no processo de injeção. Como os nanotubos foram orientados e bem distribuídos na matriz do PLA, pôde-se observar transferência das tensões na interface dos materiais,

proporcionando elevação na tensão e no módulo de elasticidade dos bionanocompósitos (LIU; ZHANG; ZHOU, 2013).

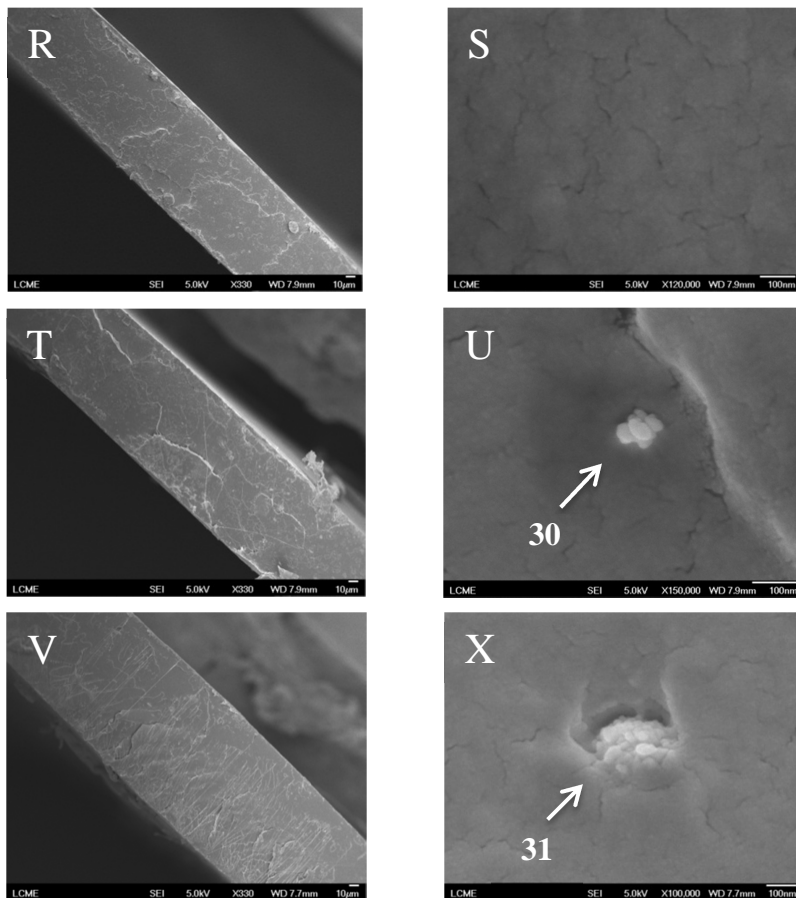
Figura 42 - Micrografias de MEV do sistema 3 (PLA/FCA/NC/NTiO₂) - M (100/10/0/0) - seta 24 (aglomerado da FCA); N e O (100/10/1/0) - setas 25 e 26 (FCA), seta 27 (nanotubo de caulim); P e Q (100/10/0/1) - seta 28 (FCA) e seta 29 (nanopartícula de TiO₂).



As imagens V e X da Figura 43 apresentam as micrografias da adição simultânea da NTiO₂ e do NC na matriz do PLA. Na morfologia da imagem X, mesmo sendo visualizado pequeno aglomerado (seta 31), pôde-se observar dispersão satisfatória da NTiO₂ e do NC nos

bionanocompósitos. Conforme apresentado no item 4.5, as reduções observadas nas propriedades mecânicas do PLA com a adição simultânea de 0,5 g da NTiO_2 e do NC, podem ter ocorrido devido à influência da orientação aleatória dos nanotubos na matriz do PLA.

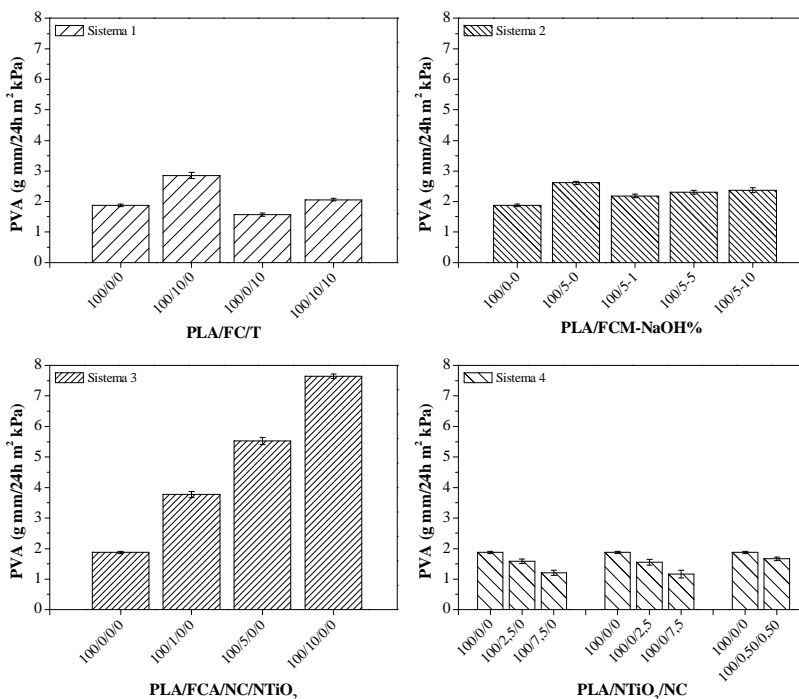
Figura 43 - Micrografias de MEV do sistema 4 (PLA/ NTiO_2 /NC) - R e S (100/1/0); T e U (100/0/1) - seta 30 (aglomerado do nanotubo de caulim); V e X (100/0,5/0,5) - seta 31 (aglomerado da nanopartícula de TiO_2 e do NC).



4.7 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA DOS BIOCOMPÓSITOS E BIONANOCOMPÓSITOS

Os resultados da permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos sistemas (1, 2, 3, 4) estão apresentados na Figura 44.

Figura 44 - PVA dos filmes selecionados nos sistemas (1, 2, 3, 4).



Como os resultados obtidos no item 4.4 mostraram que o PLA apresentou baixa cristalinidade ($X_c \cong 0$), as alterações na PVA dos biocompósitos e bionanocompósitos foram relacionadas com a adição da FC (não modificada, mercerizada e acetilada), talco, NTiO₂ e NC na matriz do polímero. De acordo com estudo realizado por Gorrasi et al. (2014), as regiões cristalinas dos polímeros semicristalinos são consideradas impermeáveis às moléculas de vapor. Outros pesquisadores mostraram que a taxa de transmissão de vapor de água dos filmes de PLA pode ser influenciada por meio das modificações

e/ou diferenças de cristalinidade na matriz do polímero (SIRACUSA, 2012; TSUJI et al., 2006).

No sistema 1, os resultados obtidos mostraram que a adição de 10 g da FC (controle) na matriz do PLA aumentou a PVA dos biocompósitos com diferença significativa. O valor médio, o desvio-padrão e a comparação múltipla entre as médias da PVA do sistema 1 estão apresentados na Tabela 17.

No espectro A da Figura 18, os grupos hidroxila presentes na celulose mostraram que a FC (controle) apresentou característica de material hidrofílico. Dessa maneira, com a adição da fibra hidrofílica na matriz do PLA pôde-se observar aumento da PVA. De acordo com estudo semelhante realizado por Zou et al. (2012), os biocompósitos apresentaram maior PVA que o PLA devido a adição de 10% da fibra hidrofílica contendo grupos hidroxila na matriz hidrofóbica do polímero.

Tabela 17 - Permeabilidade ao vapor de água dos filmes selecionados no sistema 1.[†]

Sistema 1 PLA/FC/T	PVA (g mm/24h m ² kPa)
100/0/0	1,87 ± 0,04 ^b
100/10/0	2,85 ± 0,10 ^d
100/0/10	1,57 ± 0,05 ^a
100/10/10	2,06 ± 0,04 ^c

[†] Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa (p < 0,05).

A PVA do PLA foi reduzida em 16% com a adição de 10 g do talco na matriz do polímero, pois as lamelas da carga podem ter dificultado a taxa de transmissão de vapor de água nos biocompósitos. De acordo com a literatura, pôde-se observar que a hidrofobicidade dos filmes aumentou com a elevação do teor de talco e, conseqüentemente, diminuiu a PVA (QIN et al., 2014; YANG et al., 2013), pois as lamelas da carga dificultaram a taxa de transmissão de vapor de água através da matriz do polímero (HONG; RHIM, 2012).

A PVA dos filmes foi elevada com a adição simultânea dos materiais FC/T, apresentando diferença significativa quando comparado ao polímero. Mesmo com a adição do talco na matriz do PLA, a aplicação simultânea dos materiais mostrou que a fibra de celulose hidrofílica influenciou no aumento da PVA dos biocompósitos.

O valor médio, o desvio-padrão e a comparação múltipla entre as médias da PVA do sistema 2 estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Permeabilidade ao vapor de água dos filmes selecionados no sistema 2.[†]

Sistema 2 PLA/FCM-NaOH%	PVA (g mm/24h m ² kPa)
100/0-0	1,87 ± 0,04 ^a
100/5-0	2,61 ± 0,05 ^d
100/5-1	2,18 ± 0,06 ^b
100/5-5	2,30 ± 0,06 ^{b,c}
100/5-10	2,37 ± 0,08 ^c

[†] Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa ($p < 0,05$).

No sistema 2 (Figura 44), a adição de 5 g da FCM-NaOH% (1%, 5% e 10%) na matriz do PLA aumentou significativamente a PVA dos biocompósitos. No entanto, comparando-se a PVA da FCM-1% com a FC (controle), observou-se que a taxa de transmissão de vapor de água foi reduzida em 16,5%, pois a modificação da superfície da fibra no processo de mercerização pôde ter influenciado na melhoria da PVA dos biocompósitos.

De acordo com a literatura, a modificação da superfície da fibra com 2% de NaOH diminuiu a absorção de água dos biocompósitos em relação a fibra não tratada adicionada no PLA, pois o tratamento superficial melhorou a adesão interfacial entre a fibra mercerizada e a matriz polimérica, dificultando a difusão de água (ZOU et al., 2012). Apesar do processo de mercerização ter produzido fibras com maior hidrofiliabilidade (ALVAREZ; VÁZQUEZ, 2006), a estrutura mais compacta da fibra mercerizada também impediu a difusão de água devido às modificações nas interações intermoleculares e morfologia da fibra (BLEDZKI; FINK; SPECHT, 2004).

O valor médio, o desvio-padrão e a comparação múltipla entre as médias da PVA do sistema 3 estão apresentados na Tabela 19.

No sistema 3, a adição da FCA na matriz do PLA elevou significativamente a PVA dos biocompósitos (Figura 44). A adição de 10 g da FCA (grau de acetilação $\cong 39\%$) na matriz do PLA aumentou aproximadamente 4 (quatro) vezes a PVA do polímero, pois o tratamento superficial da fibra na acetilação não contribuiu para melhorar a adesão com a matriz do polímero (Figura 42, imagem M). De acordo com Tingaut, Zimmermann e Lopez-Suevos (2010), a absorção de água do PLA foi elevada com o aumento do teor da fibra de celulose acetilada adicionada nos biocompósitos.

Tabela 19 - Permeabilidade ao vapor de água dos filmes selecionados no sistema 3.[†]

Sistema 3 PLA/FCA	PVA (g mm/24h m ² kPa)
100/0	1,87 ± 0,04 ^a
100/1	3,77 ± 0,10 ^b
100/5	5,52 ± 0,11 ^c
100/10	7,64 ± 0,07 ^d

[†] Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa ($p < 0,05$).

No sistema 4, a PVA dos bionanocompósitos foi avaliada independentemente pela a adição de 2,5 g e 7,5 g da NTiO₂ e do NC na matriz do PLA. Neste estudo foi analisado apenas a adição simultânea de 0,5 g dos materiais NTiO₂/NC no polímero (Figura 44). O valor médio, o desvio-padrão e a comparação múltipla entre as médias da PVA do sistema 4 estão apresentados nas Tabelas 20, 21 e 22.

A adição de 2,5 g e 7,5 g da NTiO₂ na matriz do PLA reduziu significativamente a PVA dos bionanocompósitos (Tabela 20). Os resultados mostraram que a PVA do PLA diminuiu 36% com a adição de 7,5 g da NTiO₂, pois as nanopartículas podem ter dificultado a taxa de transmissão de vapor de água dos bionanocompósitos. De acordo com a literatura, pôde-se observar que a adição de 10% de TiO₂ na matriz do PLA reduziu a PVA dos bionanocompósitos, pois as nanopartículas influenciaram a transmissão de vapor de água por um caminho mais sinuoso (BUONOCORE et al., 2011).

Tabela 20 - PVA dos filmes de PLA/NTiO₂ selecionados no sistema 4.[†]

Sistema 4 PLA/NTiO ₂ /NC	PVA (g mm/24h m ² kPa)
100/0/0	1,87 ± 0,04 ^c
100/2,5/0	1,59 ± 0,07 ^b
100/7,5/0	1,20 ± 0,08 ^a

[†] Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa ($p < 0,05$).

A adição de 2,5 g e 7,5 g do NC na matriz do PLA reduziu significativamente a PVA dos bionanocompósitos (Tabela 21). Os resultados mostraram que a PVA do PLA diminuiu 38% com a adição de 7,5 g do NC, pois os nanotubos podem ter dificultado a taxa de transmissão de vapor de água nos bionanocompósitos. De acordo com a

literatura, pôde-se observar que a adição de 12% do nanotubo haloisita na matriz do PLA reduziu a PVA dos bionanocompósitos em 26% (GORRASI et al., 2014), devido à provável diminuição do volume disponível na matriz para difusão de água, modificação das regiões de interface dos materiais e diferenças na difusividade e solubilidade da fase dispersa e contínua (DU et al., 2013; DUNCAN, 2011; ZHAO; LI, 2008).

Tabela 21 - PVA dos filmes de PLA/NC selecionados no sistema 4.[†]

Sistema 4 PLA/NTiO ₂ /NC	PVA (g mm/24h m ² kPa)
100/0/0	1,87 ± 0,04 ^c
100/0/2,5	1,55 ± 0,10 ^b
100/0/7,5	1,16 ± 0,13 ^a

[†] Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa (p < 0,05).

A adição simultânea de 0,5 g dos materiais NTiO₂/NC na matriz do PLA reduziu significativamente a PVA dos bionanocompósitos (Tabela 22). Os resultados mostraram que a PVA do PLA diminuiu 11% com a adição de 0,5 g de NTiO₂/NC, pois as nanopartículas e os nanotubos podem ter dificultado a taxa de transmissão de vapor de água nos bionanocompósitos, conforme discutido anteriormente.

Tabela 22 - PVA dos filmes de PLA/NTiO₂/NC selecionados no sistema 4.[†]

Sistema 4 PLA/NTiO ₂ /NC	PVA (g mm/24h m ² kPa)
100/0/0	1,87 ± 0,04 ^b
100/0,50/0,50	1,67 ± 0,06 ^a

[†] Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa (p < 0,05).

De acordo com o gráfico dos resíduos para avaliação das suposições da ANOVA, apresentado, respectivamente, nos apêndices E, F, G e H para a PVA dos filmes selecionados nos sistemas 1, 2, 3 e 4, pôde-se observar para todos os resultados obtidos que os pontos estão em torno de uma linha, validando a suposição de normalidade dos dados. Além disso, os pontos se distribuem aleatoriamente em torno da linha horizontal, sugerindo que a suposição de variância constante está razoavelmente satisfeita, validando os resultados da ANOVA.

5 CONCLUSÃO

Com os experimentos realizados e resultados obtidos na elaboração deste estudo foi verificado que nos tratamentos da superfície da fibra com hidróxido de sódio e anidrido acético, a FCM-NaOH% (1% e 5%) apresentou maior potencial de aplicação com o PLA devido a melhorias na adesão com a matriz do polímero.

Na análise dos biocompósitos e bionanocompósitos (filmes) foram observadas modificações na morfologia, propriedades térmicas, mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água do PLA. A T_m , ΔH_c , ΔH_m e cristalinidade do PLA não foram alteradas significativamente com a adição da FC (controle), talco, FC/T, FCM-NaOH%, FCA, NTiO₂, NC e dos materiais NTiO₂/NC. As temperaturas de transição vítrea e de cristalização do PLA foram reduzidas, respectivamente, apenas com a adição da FCA e dos materiais talco, FC/T, FCA, NC.

Analisando-se a morfologia e as propriedades mecânicas, o efeito da adição no PLA dos materiais 1 g da FCM-1%, 1 g da FCM-5% e 1 g da NTiO₂ favoreceram a adesão com a matriz do polímero, apresentando, respectivamente, elevação da tensão na ruptura em 13,7% (formulação 100/1-1), 9% (formulação 100/1-5) e em 13,5% (formulação 100/2,5/0). Nos sistemas 1 e 3, a fraca adesão interfacial entre a matriz do PLA e os materiais utilizados nas formulações não apresentou melhorias nas propriedades mecânicas do polímero.

No caso da permeabilidade ao vapor de água dos filmes, a PVA do PLA foi reduzida com a adição de 10 g do talco, 7,5 g da NTiO₂, 7,5 g do NC e 0,5 g dos materiais NTiO₂/NC, apresentando melhorias, respectivamente, de 16% (formulação 100/0/10), 36% (formulação 100/7,5/0), 38% (formulação 100/0/7,5) e 11% (formulação 100/0,5/0,5). No entanto, a FC (controle), os materiais FC/T e as formulações analisadas nos sistemas 2 e 3, não contribuíram com a melhoria da PVA do polímero.

A elaboração do trabalho abrangendo a revisão bibliográfica, o procedimento experimental e a discussão dos resultados contribuíram para proporcionar aos pesquisadores e as indústrias novas possibilidades de aplicações com o PLA, por meio da adição no polímero de fibra de celulose (*Eucalyptus* spp.), fibra/talco, fibra mercerizada, fibra acetilada, fibra acetilada/nanotubo de caulim (haloísita), fibra acetilada/nanopartícula de dióxido de titânio e nanopartícula de dióxido de titânio/nanotubo de caulim.

Os biocompósitos e os bionanocompósitos com matriz de PLA foram preparados e caracterizados como alternativa tecnológica aos

polímeros convencionais derivados de fonte não renovável. As formulações apresentadas nos sistemas (1, 2, 3, 4) podem ser aplicadas com viabilidade na agricultura, área têxtil, embalagens para alimentos e demais processos produtivos que considerem significativos os resultados obtidos neste estudo.

Como o PLA tem sido utilizado no desenvolvimento de inovações tecnológicas, sugere-se que sejam realizados futuros trabalhos investigando-se o efeito da adição na matriz do polímero dos materiais FCM-1%/NTiO₂ e, também, da FCA obtida com controle do grau de acetilação.

REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, M. et al. Preparation and properties of layered silicate nanocomposites based on ethylene vinyl acetate copolymers.

Macromolecular Rapid Communications, v. 22, n. 8, p. 643-646, may, 2001.

ALVAREZ, V. A., VÁZQUEZ, A. Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of MaterBi-Y/sisal fiber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 10, p. 1672-1680, oct. 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D882-12: standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. West Conshohocken, 2012. 12 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E96-95: standard test methods of water vapor transmission of materials. Philadelphia, 1995a.

ARAÚJO, J. R., WALDMAN, W. R., DE PAOLI, M. A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: coupling agent effect. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 10, p. 1770-1775, oct. 2008.

AURAS, R., HARTE, B., SELKE, S. An overview of polylactides as packaging materials. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, n. 9, p. 835-864, sep. 2004a.

AURAS, R., HARTE, B., SELKE, S. Effect of water on the oxygen barrier properties of poly(ethylene terephthalate) and polylactide films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 3, p. 1790-1803, may 2004b.

AURAS, R., HARTE, R., SELKE, S. Sorption of ethyl acetate and D-limonene in poly(lactide) polymers. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 4, p. 648-656, mar. 2006.

AURAS, R., SINGH, S. P., SINGH, J. Performance evaluation of PLA against existing PET and PS containers. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 34, n. 6, p. 530-536, nov. 2006.

AURAS, R. A. et al. Mechanical, physical, and barrier properties of poly(lactide) films. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 19, n. 2, p. 123-135, apr. 2003.

AURAS, R. A., SINGH, S. P., SINGH, J. J. Evaluation of oriented poly(lactide) polymers vs. existing PET and oriented PS for fresh food service containers. **Packaging Technology and Science**, v. 18, n. 4, p. 207-216, jul./aug. 2005.

AZIZI SAMIR, M. A. S., ALLOIN, F., DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612-626, jan. 2005.

BASHIR, A. et al. Acetaldehyde generation in poly(ethylene terephthalate) resins for water bottles. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 39, n. 12, p. 1407-1433, feb. 2002.

BELOFSKY, Harold. **Plastics: product design and process engineering**. New York: Hanser, 1995. 631 p.

BIGG, D. M. Effect of copolymer ratio on the crystallinity and properties of polylactic acid copolymers. **Annu. Techn. Conf.-Soc. Plastics Eng.**, v. 2, n. 54, p. 2028-2039, 1996.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. 3. ed. New York: Welly, 1984.

BLEDZKI, A. K., FINK, H.-P., SPECHT, K. Unidirectional hemp and flax EP- and PP-composites: influence of defined fiber treatments. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 5, p. 2150-2156, sep., 2004.

BOCCACCINI, A. R. et al. Fabrication, characterisation and assessment of bioactivity of poly(D,L lactic acid) (PDLA)/TiO₂ nanocomposite films. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 6, p. 721-727, jun. 2005.

BODROS, E. et al. Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications? **Composite Science Technological**, v. 67, n. 3-4, p. 462-470, mar. 2007.

BOGAERT, J.-C., COSZACH, P. Poly(lactic acids): a potential solution to plastic waste dilemma. **Macromolecular Symposia**, v. 153, n. 1, p. 287-303, mar. 2000.

BUNDSCHUH, M. et al. Effects of nano-TiO₂ in combination with ambient UV-irradiation on a leaf shredding amphipod. **Chemosphere**, v. 85, n. 10, p. 1563-1567, nov. 2011.

BUONOCORE, G. G. et al. Poly(lactic acid)/titanium dioxide nanocomposite films: influence of processing procedure on dispersion of titanium dioxide and photocatalytic activity. **Polymer Composites**, v. 32, n. 4, p. 519-528, apr. 2011.

CERRADA, M. L. et al. Self-sterilized EVOH-TiO₂ nanocomposites: interface effects on biocidal properties. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 13, p. 1949-1960, jul. 2008.

CHANDRA, R., RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 7, p. 1273-1335, nov. 1998.

CHANDRASEKAR, U. et al. Production and purification of chitinase by streptomyces sp. from soil. **Journal of Advanced Research**, v. 3, n. 3, p. 25-29, aug. 2012.

CHEN, C. et al. Poly(lactic acid) (PLA) based nanocomposites - a novel way of drug-releasing. **Biomedical Materials**, v. 2, n. 4, p. 1-4, dec. 2007.

CHEN, G.-X. et al. Controlled functionalization of multiwalled carbon nanotubes with various molecular-weight poly(L-lactic acid). **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 47, p. 22237-22243, nov. 2005.

CHEN, J., POON, C. S. Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications. **Building and Environment**, v. 44, n. 9, p. 1899-1906, sep. 2009.

CHENG, S. et al. Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA green composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 40, n. 7, p. 650-654, oct. 2009.

CHEUNG, H-Y. et al. A potential material for tissue engineering: silkworm silk/PLA biocomposite. **Composites Part B: Engineering**, v. 39, n. 6, p. 1026-1033, sep. 2008.

CHO, K. H. et al. Performance of pyrophyllite and halloysite clays in the catalytic degradation of polystyrene. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 88, n. 1, p. 43-50, jun. 2006.

CHOI, Y., UMEBAYASHI, T., YOSHIKAWA, M. Fabrication and characterization of C-doped anatase TiO₂ photocatalysts. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 5, p. 1837-1839, mar. 2004.

CLEMENTE, Z. et al. Ecotoxicology of nano-TiO₂ - an evaluation of its toxicity to organisms of aquatic ecosystems. **International Journal of Environmental Research**, v. 6, n. 1, p. 33-50, 2012.

Complete mobile phone housing made of PLA reinforced with kenaf fibres. **Bioplastics Magazine**, v. 1, n. 1, p. 18-19, may 2006.

CONN, R. E. et al. Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer. **Food and Chemical Toxicology**, v. 33, n. 4, p. 273-283, apr. 1995.

CORBIERE-NICOLLIER, T. et al. Life cycle assessment of biofibres replacing glass fibres as reinforcement in plastics. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 33, n. 4, p. 267-87, nov. 2001.

COURGNEAU, C. et al. Analysis of the structure-properties relationships of different multiphase systems based on plasticized poly(lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 2, p. 362-371, jun. 2011.

COUTINHO, C. A., GUPTA, V. K. Photocatalytic degradation of methyl orange using polymer-titania microcomposites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 333, n. 2, p. 457-464, may 2009.

DALMAS, F. et al. Viscoelastic behavior and electrical properties of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites. Influence of processing conditions. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 5, p. 829-839, apr. 2007.

DARDER, M. et al. Bionanocomposites: a new concept of ecological, bioinspired and functional hybrid materials. **Advanced Materials**, v. 19, n. 10, p. 1309-1319, may 2007.

DATTA, R., HENRY, M. Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies-a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 81, n. 7, p. 1119-1129, july 2006.

DE ROSA, I. M. et al. Effect of chemical treatments on the mechanical and thermal behaviour of okra (*Abelmoschus esculentus*) fibres. **Composites Science and Technology**, v. 71, n.2, p. 246-254, jan. 2011.

DENAC, M., MUSIL, V., SMIT, I. Structure and mechanical properties of talc-filled blends of polypropylene and styrenic block copolymers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 42, n. 7, p. 1255-1264, apr. 2004.

DENG, S. et al. Toughening epoxies with halloysite nanotubes. **Polymer**, v. 49, n. 23, p. 5119-5127, oct. 2008.

DOI, Y., STEINBÜCHEL, A. Polyesters III: applications and commercial products. In: STEINBÜCHEL, A. **Biopolymers**. Germany, 2004. v.4.

DORGAN, J. R. et al. Melt rheology of variable L-content poly(lactic acid). **Journal of Rheology**, v. 49, n. 3, p. 607-619, may 2005.

DORGAN, J. R. et al. Polylactides: properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources. **Macromolecular Symposia**, v. 175, n. 1, p. 55-66, oct. 2001.

DRUMRIGHT, R. E., GRUBER, P. R., HENTON, D. E. Polylactic acid technology. **Advanced Materials**, v. 12, n. 23, p. 1841-1846, dec. 2000.

DU, A. et al. Water transport in polylactide and polylactide/montmorillonite composites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 8-15, mar. 2013.

DU, M., GUO, B., JIA, D. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. **Polymer International**, v. 59, n. 5, p. 574-582, may 2010.

DUBIEF, D., SAMAIN, E., DUFRESNE, A. Polysaccharide microcrystals reinforced amorphous poly(β -hydroxyoctanoate) nanocomposite materials. **Macromolecules**, v. 32, n. 18, p. 5765-5771, aug. 1999.

DUNCAN, T. V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, n. 1, p. 1-24, nov. 2011.

EPA. **Municipal solid waste in the United States, 2005 facts and figures**. Washington, DC: Environmental Protection Agency; 2005.

ESSAWY, A. A., ALI, A. El-Hag, ABDEL-MOTTALEB, M. S. A. Application of novel copolymer-TiO₂ membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2-3, p. 547-552, sep. 2008.

FREIRE, C. S. R. et al. Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 2, p. 1093-1102, apr. 2006.

FUJISHIMA, A., ZHANG, X., TRYKC, D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515-582, dec. 2008.

FUKUDA, N., TSUJI, H. Physical properties and enzymatic hydrolysis of poly(L-lactide)-TiO₂ composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, n. 1, p. 190-199, apr. 2005.

GABRIELII, I. et al. Separation, characterization and hydrogel-formation of hemicellulose from aspen wood. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, n. 4, p. 367-374, dec. 2000.

GALLI, P., DANESI, S., SIMONAZZI, T. Polypropylene based polymer blends: fields of application and new trends. **Polymer Engineering & Science**, v. 24, n. 8, p. 544-554, jun. 1984.

GARLOTTA, D. A literature review of poly(lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63-84, apr. 2001.

GARSIDE, P., WYETH, P. Identification of cellulosic fibres by FTIR spectroscopy: thread and single fibre analysis by attenuated total reflectance. **Studies in Conservation**, v. 48, n. 4, 269-275, 2003.

GEWIN, V. Genetically modified corn-environmental benefits and risks. **Plos Biology**, v. 1, n. 1, p. 15-19 oct. 2003.

GORRASI, G. et al. PLA/Halloysite nanocomposite films: water vapor barrier properties and specific key characteristics. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 299, n. 1, p. 104-115, jan. 2014.

GORRASI, G. et al. Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion. **Polymer**, v. 44, n. 8, p. 2271-2279, apr. 2003.

GREGOROVA, A. Application of differential scanning calorimetry to the characterization of biopolymers. In: ELKORDY, A. A. **Applications of calorimetry in a wide context - differential scanning calorimetry, isothermal titration calorimetry and microcalorimetry**. InTech, 2013. p. 3-20.

GROSS, R. A., KALRA, B. Biodegradable polymers for the environment. **Science**, v. 297, n. 5582, p. 803-807, aug. 2002.

HANEMANN, T., SZABÓ, D. V. Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications. **Materials**, v. 3, n. 6, p. 3468-3517, may 2010.

HARRIS, A. M., LEE, E. C. Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, n. 4, p. 2246-2255, feb. 2008.

HARTIKAINEN, J. et al. Polypropylene hybrid composites reinforced with long glass fibers and particulate filler. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 2, p. 257-267, feb. 2005.

HARTMANN, M. H. Advances in the commercialization of poly-(lactic acid). **Polymer Preprints, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry**, v. 40, n. 1, p. 570-571, 1999.

HARTMANN, M. H., WHITEMAN, N. F. Polylactide, a new thermoplastic for extrusion coating. In: TAPPI POLYMERS, LAMINATIONS, & COATINGS CONFERENCE, 2000, Chicago. Proceedings... Chicago: IL, 2000, p. 467-474.

HENTON, D. E. et al. Polylactic acid technology. In: MOHANTY, A. K., MISRA, M., DRZAL, L. T. **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. CRC Press, 2005. p. 527-577.

HIROI, R. et al. Organically modified layered titanate: a new nanofiller to improve the performance of biodegradable polylactide. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 15, p. 1359-1364, aug. 2004.

HOLLAND, S. J., TIGHE, B. J. Biodegradable Polymers. In: GANDERTON, D., JONES, T., MCGINITY, J. **Advances in Pharmaceutical Sciences**. London, 1995, v.1 p. 101-165.

HONG, S. I., RHIM, J. W. Preparation and properties of melt-intercalated linear low density polyethylene/clay nanocomposite films prepared by blow extrusion. **LWT - Food Science and Technology**, v. 48, n. 1, p. 43-51, sep. 2012.

HUANG, J. W. et al. Polylactide/nano- and micro-scale silica composite films. II. Melting behavior and cold crystallization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 5, p. 3149-3156, jun. 2009.

HUDA, M. S. et al. A study on biocomposite from recycled newspaper fiber and poly(lactic acid). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 15, p. 5593-5601, jun. 2005.

HUDA, M. S. et al. Chopped glass and recycled newspapers as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: a comparative study. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 11-12, p. 1813-1824, sep. 2006.

HUDA, M. S. et al. The effect of silane treated- and untreated-talc on the mechanical and physico-mechanical properties of poly(lactic acid)/newspaper fibers/talc hybrid composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 38, n. 3, p. 367-379, apr. 2007.

HUTCHINSON, M. et al. Optical properties of polylactides. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 14, n. 2, p. 119-124, jun. 2006.

IKADA, Y., TSUJI, H. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 21, n. 3, p. 117-132, feb. 2000.

JAIN, S. et al. A new biodegradable flexible composite sheet from poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends and micro-talc. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 295, n. 8, p. 750-762, aug. 2010.

JAKUBINEK, M. B. et al. Elephant ivory: a low thermal conductivity high strength nanocomposite. **Journal of Materials Research**, v. 21, n. 1, p. 287-292, jan. 2006.

JOHN, M. J., ANANDJIWALA, R. D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. **Polymer Composites**, v. 29, n. 2, p. 187-207, feb. 2008.

JOSEPH, K., THOMAS, S., PAVITHRAN, C. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. **Polymer**, v. 37, n. 23, p. 5139-5149, nov. 1996.

JOUSSEIN, E. et al. Halloysite clay minerals - a review. **Clay Minerals**, v. 40, n. 4, p. 383-426, dec. 2005.

KAPLAN, D. L. **Biopolymers from renewable resources**. Berlin, Germany: Springer, 1998.

KAWASHIMA, N. et al. Polyesters III: applications and commercial products - Polylactic acid "LACEA". In: STEINBÜCHEL, A. **Biopolymers**. Germany, 2004. v.4. p. 251-274.

KE, T. Y., SUN, X. Z. Effects of moisture content and heat treatment on the physical properties of starch and poly(lactic acid) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, n. 12, p. 3069-3082, sep. 2001.

KESHK, S., SUWINARTI, W., SAMESHIMA, K. Physicochemical characterization of different treatment sequences on kenaf bast fibre. **Carbohydrate Polymers**, v. 65, n. 2, p. 202-206, jul. 2006.

KHARE, A., DESHMUKH, S. Studies toward producing eco-friendly plastics. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 22, n. 3, p. 193-211, jul. 2006.

KIJCHAVENGKUL, T. et al. Development of an automatic laboratoryscale respirometric system to measure polymer biodegradability. **Polymer Testing**, v. 25, n. 8, p. 1006-1016, dec. 2006.

KIM, H-W., LEE, H-H., KNOWLES, J. C. Electrospinning biomedical nanocomposite fibers of hydroxyapaite/poly(lactic acid) for bone regeneration. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 79A, n. 3, p. 643-649, dec. 2006.

KIM, J. T., NETRAVALI, A. N. Mercerization of sisal fibers: effect of tension on mechanical properties of sisal fiber and fiber-reinforced composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 9, p. 1245-1252, sep. 2010.

KIM, S. H., KWAK, S.-Y., SUZUKI, T. Photocatalytic degradation of flexible PVC/TiO₂ nanohybrid as an eco-friendly alternative to the current waste landfill and dioxin-emitting incineration of post-use PVC. **Polymer**, v. 47, n. 9, p. 3005-3016, apr. 2006.

KIMURA, K., HORIKOSHI, Y. Bio-based polymers. **Fujitsu Scientific & Technical Journal**, v. 41, n. 2, p. 173-180, jul. 2005.

KISHORE, K., VASANTHAKUMARI, R. Nucleation parameters for polymer crystallization from non-isothermal thermal analysis. **Colloid and Polymer Science**, v. 266, n. 11, p. 999-1002, nov. 1988.

KISHORE, K., VASANTHAKUMARI, R., PENNINGS, A. J. Isothermal melting behavior of poly(L-lactic acid). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 22, n. 4, p. 537-542, apr. 1984.

KISTER, G., CASSANAS, G., VERT, M. Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Ramanspectra of various poly(lactic acid)s. **Polymer**, v. 39, n. 2, p. 267-273, jan. 1998.

KISTER, G. et al. Vibrational analysis of poly(L-lactic acid). **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 26, n. 4, p. 307-311, apr. 1995.

KOKTA, B. V., DEMBELE, F., DANEULT, C. B. **Polymer science and technology**. New York: Plenum, 1985. 33 v.

KOPINKE, F. D. et al. Thermal decomposition of biodegradable polyesters. II. Poly(lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**, v. 53, n. 3, p. 329-342, sep. 1996.

KRASSIG, H. A. **Polymer monographs**. New York: Elsevier; 1993. 2 v.

KUAN, C.-F. et al. **Mechanical, electrical and thermal properties of MWCNT/poly(lactic acid) composites**. In: ANTEC 2007. p. 2250-2254, 2007.

KUBACKA, A. et al. Boosting TiO₂-anatase antimicrobial activity: polymer-oxide thin films. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 3-4, p. 441-447, jul. 2009a.

KUBACKA, A. et al. High-performance dual-action polymer-TiO₂ nanocomposite films via melting processing. **Nano Letters**, v. 7, n. 8, p. 2529-2534, jul. 2007.

KUBACKA, A. et al. Plasmonic nanoparticle/polymer nanocomposites with enhanced photocatalytic antimicrobial properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 21, p. 9182-9190, may 2009b.

LAGARON, J. M., SANCHEZ-GARCIA, M. D., LOPEZ-RUBIO, A. Natural micro and nanobiocomposites with enhanced barrier properties and novel functionalities for food biopackaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, n. 11, p. 528-536, nov. 2010.

LEAO, A. L., et al. Production of curauá (*Ananas Erectifolius L.B. Smith*) fibers for industrial applications: characterization and micropropagation. In: INTERNATIONAL PINEAPPLE SYMPOSIUM, VI, 2009, João Pessoa. Proceedings... João Pessoa: ISHS Acta Horticulturae 822, 2009. 1, p. 227-238.

LECOUVET, B. et al. Structure-property relationships in polyamide 12/halloysite nanotube nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 2, p. 226-235, feb. 2011.

LEE, S. H., WANG, S. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with biobased coupling agent. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 1, p. 80-91, jan. 2006.

LEHERMEIER, H., DORGAN, J., WAY, J. D. Gas permeation properties of poly(lactic acid). **Journal of Membrane Science**, v. 190, n. 2, p. 243-251, sep. 2001.

LEONG, Y. W. et al. Comparison of the mechanical properties and interfacial interactions between talc, kaolin, and calcium carbonate filled polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 5, p. 3315-3326, mar. 2004.

LI, X. et al. Preparation and characterization of poly(butylene terephthalate)/organoclay nanocomposites. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 22, n. 16, p. 1306-1312, nov. 2001.

LI, X., TABIL, H. G., PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fibre for use in natural fibre-reinforced composites: a review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, n. 1, p. 25-33, jan. 2007.

LIAO, R. et al. Isothermal cold crystallization kinetics of polylactide/nucleating agents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, n. 1, p. 310-317, apr. 2007.

LIM, L.-T., AURAS, R., RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 8, p. 820-852, aug. 2008.

LING, X., SPRUIELL, J. E. Analysis of the complex thermal behaviour of poly(L-lactic acid) film. I. Samples crystallized from the glassy state. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 44, n. 22, p. 3200-3214, nov. 2006.

LIU, J., WANG, F. Influence of mercerization on micro-structure and properties of kapok blended yarns with different blending ratios. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 6, n. 3, p. 63-68, 2011.

LIU, M., ZHANG, Y., ZHOU, C. Nanocomposites of halloysite and polylactide. **Applied Clay Science**, v. 75-76, p. 52-59, may 2013.

LUO, Y.-B. et al. Preparation and properties based on poly(lactic acid) and functionalized TiO₂. **Acta Materialia**, v. 57, n. 11, p. 3182-3191, jun. 2009.

MAITI, S. N., SHARMA, K. K. Studies on polypropylene composites filled with talc particles Part I Mechanical properties. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 17, p. 4605-4613, sep. 1992.

Making preforms for PLA bottles. **Bioplastics Magazine**, v. 1, n. 2, p. 16-18, sep. 2006.

MARTINS, M. A., KIYOHARA, P. K., JOEKES, I. Scanning electron microscopy study of raw and chemically modified sisal fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, n. 6, p. 2333-2340, dec. 2004.

MATHEW, A. P., OKSMAN, K., SAIN, M. Mechanical properties of biodegradable composites from polylactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, n. 5, p. 2014-2025, sep. 2005.

MATHEW, A. P., OKSMAN, K., SAIN, M. The effect of morphology and chemical characteristics of cellulose reinforcements on the crystallinity of polylactic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 1, p. 300-310, jul. 2006.

MCNEILL, I. C., LEIPER, H. A. Degradation studies of some polyesters and polycarbonates-2. Polylactide: Degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 11, n. 4, p. 309-326, 1985.

MENARD, A., DROBNE, D., JEMEC, A. Ecotoxicity of nanosized TiO₂. Review of in vivo data. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 3, p. 677-684, mar. 2011.

MENG, B. et al. Toughening of polylactide with higher loading of nanotitania particles coated by poly(ε-caprolactone). **Materials Letters**, v. 65, n. 4, p. 729-732, feb. 2011.

MENG, X. et al. Preparation of photodegradable polypropylene/clay composites based on nanoscaled TiO₂ immobilized organoclay. **Polymer Composites**, v. 30, n. 5, p. 543-549, may 2009.

MOHAN, D., PITTMAN, C. U., STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848-889, mar. 2006.

MOHANTY, A. K., MISRA, M., DRZAL, L. T. **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. Boca Raton, FL: CRC Press LLC, 2005.

MOHANTY, A. K., MISRA, M., HINRICHSSEN, G. Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites-an overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276/277, n. 1, p. 1-24, mar. 2000.

MONTGOMERY, D. C., RUNGER, G. C. **Applied statistics and probability for engineers**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 2002, 706 p.

MSAHLI, S., SAKLI, F., DREAN, J-Y. Study of textile potential of fibres extracted from Tunisian *Agave Americana* L. **Autex Research Journal**, v. 6, n. 1, p. 9-13, mar. 2006.

MU, L., SPRANDO, R. Application of nanotechnology in cosmetics. **Pharmaceutical Research**, v. 27, n. 4, p. 1746-1749, apr. 2010.

MURARIU, M. et al. Polylactide (PLA)-halloysite nanocomposites: production, morphology and key-properties. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, n. 4, p. 932-943, dec. 2012.

MURARIU, M. et al. The “green” challenge: high performance PLA (nano)composites. **JEC Composites Magazine**, v. 45, p.66-69, oct. 2008.

NAKAYAMA, N., HAYASHI, T. Preparation and characterization of poly(L-lactic acid)/TiO₂ nanoparticle nanocomposite films with hightransparency and efficient photodegradability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 7, p. 1255-1264, jul. 2007.

NAMPOOTHIRI, K. M., NAIR, N. R., JOHN, R. P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 22, p. 8493-8501, nov. 2010.

NATUREWORKS. **Natureworks PLA injection molding guide for 3051D**. Minnetonka, MN: Natureworks LLC; 2006.

NATUREWORKS. **Natureworks polymer technical data sheets-PLA polymer 7032D**. Minnetonka, MN: Natureworks LLC; 2005a.

NATUREWORKS. **Sheet extrusion processing guide**. Minnetonka, MN: Natureworks LLC; 2005b.

NETO, A. R. S. et al. Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 529-537, may 2013.

NISHIDA, H. et al. Feedstock recycling of flame-resisting poly(lactic acid)/aluminum hydroxide composite to L,L-lactide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 5, p. 1433-1437, feb. 2005.

OGATA, N. et al. Structure and thermal/mechanical properties of poly(D-lactide)-clay blend. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 35, n. 2, p. 389-396, jan. 1997.

OH, S. Y. et al. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 15, p. 2376-2391, oct. 2005.

OKSMANA, K., SKRIFVARS, M., SELIN, J.-F. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 9, p. 1317-1324, jul. 2003.

ORTS, W. J. et al. Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, n. 4, p. 301-306, oct. 2005.

OUAJAI, S., SHANKS, R. A. Composition structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, n. 2, p. 327-335, aug. 2005.

PASBAKHS, P. et al. EPDM/modified halloysite nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 3, p. 405-413, apr. 2010.

PAUL, M.-A. et al. Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, n. 3, p. 535-542, mar. 2005.

PIGŁOWSKI, J., KIERSNOWSKI, A. Preparation, structure and useful properties of poly(ϵ -caprolactone)/layered silicates nanocomposites. **Polimery**, v. 51, n. 10, p. 704-715, oct. 2006.

PLA - the future of rigid packaging? **Bioplastics Magazine**, v. 2, n. 1, p. 28-29, mar. 2007.

PLACKETT, D. et al. Biodegradable composites based on L-poly(lactide) and jute fibres. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 9, p. 1287-1296, jul. 2003.

PLATT, D. K. **Biodegradable Polymers - Market Report**. Shawbury: Smithers Rapra Limited; 2006.

PLUTA M. Melt compounding of polylactide/organoclay: structure and properties of nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 44, n. 23, p. 3392-3405, dec. 2006.

PRASHANTHA, K. et al. Poly(lactic acid)/halloysite nanotubes nanocomposites: structure, thermal, and mechanical properties as a function of halloysite treatment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 3, p. 1895-1903, may 2013.

PRASHANTHA, K., LACRAMPE, M. F., KRAWCZAK, P. Processing and characterization of halloysite nanotubes filled polypropylene nanocomposites based on a masterbatch route: effect of halloysites treatment on structural and mechanical properties. **Express Polymer Letters**, v. 5, n. 4, p. 295-307, apr. 2011.

PYDA, M., BOPP, R. C., WUNDERLICH, B. Heat capacity of poly(lactic acid). **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 36, n. 9, p. 731-742, sep. 2004.

QIN, Y. et al. Mechanical, barrier, and thermal properties of poly(lactic acid)/poly(trimethylene carbonate)/talc composite films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 6, p. 1-7, mar. 2014.

RACHINI, A. et al. Comparison of the thermal degradation of natural, alkali-treated and silane-treated hemp fibers under air and an inert atmosphere. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 1, p. 226-234, apr. 2009.

RAMOS, A. M., BERNA, M. S., VIGO MATHEU, J. P. Effect of talc surface treatment on the mechanical properties of composites based on PP/LDPE blend matrices. **Polymer Engineering & Science**, v. 31, n. 4, p. 245-252, feb. 1991.

RAVENSTIJN, J. **The state-of-the-art on bioplastics**. Products: markets, trends, and technologies, Polymedia Publisher GmbH, 2010.

RAWTANI, D., AGRAWAL, Y. K. Multifarious applications of halloysite nanotubes: a review. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 30, n. 3, p. 282-295, 2012.

ROSA, D. S. et al. The use of roughness for evaluating of poly- β -(hydroxybutyrate) and poly- β -(hydroxybutyrate-co- β -valerate). **Polymer Testing**, v. 23, n. 1, p. 3-8, feb. 2004.

ROSA, M. F., et al. Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 21, p. 5196-5202, nov. 2009.

SANSONE, L. et al. Assessing the suitability of polylactic acid flexible films for high pressure pasteurization and sterilization of packaged foodstuff. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 1, p. 34-45, jul. 2012.

SARASUA, J. R. et al. Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 45, n. 5, p. 745-753, may 2005.

SAWYER, D. J. Bioprocessing - no longer a field of dreams. **Macromolecular Symposia**, v. 201, n. 1, p. 271-282, Oct. 2003.

SERIZAWA, S., INOUE, K., IJI, M. Kenaf-fiber-reinforced poly(lactic acid) used for electronic products. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 1, p. 618-624, apr. 2006.

SHI, H. et al. Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data. **Particle and Fibre Toxicology**, v. 10, n. 15, p. 1-33, apr. 2013.

SHIBATA, M. et al. Biocomposites made from short abaca fiber and biodegradable polyesters. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 288, n. 1, p. 35-43, jan. 2003.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, abri. 2009.

SILVA, R. V., AQUINO, E. M. F. Curaua fiber: a new alternative to polymeric composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 27, n. 1, p. 103-112, jan. 2008.

SILVA, R., MUNIZ, E. C., RUBIRA, A. F. Growth of hydrogel nano- and microlayers covalently bounded onto PE surface. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 12, p. 6345-6354, apr. 2009.

SILVA, R., MUNIZ, E. C., RUBIRA, A. F. Multiple hydrophilic polymer ultra-thin layers covalently anchored to polyethylene films. **Polymer**, v. 49, n. 19, p. 4066-4075, sep. 2008.

SINGH, S., SINHA RAY, S. Polylactide based nanostructured biomaterials and their applications. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 7, n. 8, p. 2596-2615, aug. 2007.

SINHA RAY, S., BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. **Progress in Material Science**, v. 50, n. 8, p. 962-1079, nov. 2005.

SINHA RAY, S. et al. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 3. High-performance biodegradable materials. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 7, p. 1456-1465, mar. 2003.

SINHA RAY, S. et al. Polylactide-layered silicate nanocomposite: a novel biodegradable material. **Nano Letters**, v. 2, n. 10, p. 1093-1096, sep. 2002.

SINHA RAY, S., OKAMOTO, M. New polylactide/layered silicate nanocomposites, 6^a melt rheology and foam processing. **Macromolecular Materials and Engineerin**, v. 288, n. 12, p. 936-944, dec. 2003a.

SINHA RAY, S., OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress Material Science**, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, nov. 2003b.

SIRACUSA, V. Food packaging permeability behaviour: a report. **International Journal of Polymer Science**, v. 12, p.1-12, 2012.

SÖDERGÅRD, A., STOLT, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 6, p. 1123-1163, jul. 2002.

SONG, M. et al. Electrochemical study on synergistic effect of the blending of nano TiO₂ and PLA polymer on the interaction of antitumor drug with DNA. **Electroanalysis**, v. 18, n. 19-20, p. 1995-2000, oct. 2006.

SONG, M. et al. The application of new nanocomposites: enhancement effect of polylactide nanofibers/nano-TiO₂ blends on biorecognition of anticancer drug daunorubicin. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 2, p. 610-612, nov. 2008.

SOZER, N., KOKINI, J. L. Nanotechnology and its applications in the food sector: a review. **Trends in Biotechnology**, v. 27, n. 2, p. 82-89, feb. 2009.

SREEKUMAR, P. A. et al. Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 11, p. 1777-1784, nov. 2009.

SRIWONG, C., WONGNAWA, S., PATERAPAIBOOLCHAI, O. Photocatalytic activity of rubber sheet impregnated with TiO₂ particles and its recyclability. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 2, p. 213-218, feb. 2008.

STAMHUIS, J. E. Mechanical properties and morphology of polypropylene composites. Talc-filled, elastomer-modified polypropylene. **Polymer Composites**, v. 5, n. 3, p. 202-207, jul. 1984.

STEINBÜCHEL, A. General aspects and special applications. In: STEINBÜCHEL, A. **Biopolymers**. Germany, 2004. v.10.

SUGAYA, N. et al. Analysis of aldehydes in water by headspace-GC/MS. **Journal of Health Science**, v. 47, n. 1, p. 21-27, 2001.

SUMI, K., KOBAYASHI, Y., KATO, E. Preparation of dense cordierite ceramics from ultrafine particles of magnesium hydroxide and kaolin. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 106, n. 1235, p. 693-697, 1998.

TAHIRI, A. O. et al. Elaboration and study of poly(vinylidene fluoride)-anatase TiO₂ composite membranes in photocatalytic degradation of dyes. **Applied Catalysis A: General**, v. 358, n. 1, p. 13-20, apr. 2009.

TAUBNER, V., SHISHOO, R. Influence of processing parameters on the degradation of poly(L-lactide) during extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, n. 12, p. 2128-2135, mar. 2001.

THWEA, M. M., LIAOB, K. Durability of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 3-4, p. 375-387, feb./mar. 2003.

TINGAUT, P., ZIMMERMANN, T., LOPEZ-SUEVOS, F. Synthesis and characterization of bionanocomposites with tunable properties from poly(lactic acid) and acetylated microfibrillated cellulose. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 2, p. 454-464, jan. 2010.

TSERKI, V. et al. Development of biodegradable composites with treated and compatibilized lignocellulosic fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 6, p. 4703-4710, jun. 2006.

TSUJI, H. et al. Water vapor permeability of poly(lactide)s: effects of molecular characteristics and crystallinity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, n. 5, p. 2245-2252, mar. 2006.

TSUJI, H., IKADA, Y. Crystallization from the melt of poly(lactide)s with different optical purities and their blends. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 197, n. 10, p. 3483-3499, oct. 1996.

UCHINO, T. et al. Quantitative determination of OH radical generation and its cytotoxicity induced by TiO₂-UVA treatment. **Toxicology in Vitro**, v. 16, n. 5, p. 629-635, oct. 2002.

URAYAMA, H., MOON, S.-II., KIMURA, Y. Microstructure and thermal properties of polylactides with different L- and D-unit sequences: importance of the helical nature of the L-sequenced segments. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 288, n. 2, p. 137-143, feb. 2003.

VALADEZ-GONZALEZ, A. et al. Effect of fibre surface treatment on the fibre-matrix bond strength of natural fibre reinforced composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 30, n. 3, p. 309-320, apr. 1999.

VELASCO, J. I., DE SAJA, J. A., MARTINEZ, A. B. Crystallization behavior of polypropylene filled with surface-modified talc. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, n. 1, p. 125-132, jul. 1996.

VILLAIN, F., COUDANE, J., VERT, M. Titration of aldehydes present in poly(ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 52, n. 1, p. 55-60, apr. 1994.

VILLMOW, T. et al. Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix. **Polymer**, v. 49, n. 16, p. 3500-3509, jul. 2008.

WANG, Y. et al. Effects of coupling agent and interfacial modifiers on mechanical properties of poly(lactic acid) and wood flour biocomposites. **Iranian Polymer Journal**, v. 20, n. 4, p. 281-294, 2011.

WANG, Z. et al. Study on novel antibacterial high-impact polystyrene/TiO₂ nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 24, p. 6433-6438, oct. 2005.

WEBER, C. J. et al. Production and applications of biobased packaging materials for the food industry. **Food Additives & Contaminants**, v. 19, n. 1, p. 172-177, 2002.

WEI, J. et al. Biocompatibility and bioactivity of PDLLA/TiO₂ and PDLLA/TiO₂/Bioglass[®] nanocomposites. **Materials Science and Engineering: C**, v. 28, n. 1, p. 1-10, jan. 2008.

WHALING, A., BHARDWAJ, R., MOHANTY, A. K. Novel talc-filled biodegradable bacterial polyester composites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 22, p. 7497-7503, sep. 2006.

WU, D. et al. Nonisothermal cold crystallization behavior and kinetics of polylactide/clay nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 45, n. 9, p. 1100-1113, may 2007.

YANG, J. et al. Preparation and characterization of poly(L-lactide)-co-poly(trimethylene carbonate)/talc film. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 62, p. 411-417, nov. 2013.

YU, L., DEAN, K., LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 6, p. 576-602, jun. 2006.

YUAN, P. et al. Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 40, p. 15742-15751, sep. 2008.

ZAN, L. et al. A new polystyrene-TiO₂ nanocomposite film and its photocatalytic degradation. **Applied Catalysis A: General**, v. 264, n. 2, p. 237-242, jun. 2004.

ZAN, L., FA, W., WANG, S. Novel photodegradable low-density polyethylene-TiO₂ nanocomposite film. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 5, p. 1681-1685, mar. 2006.

ZHAO, H., LI, R. K. Y. Effect of water absorption on the mechanical and dielectric properties of nano-alumina filled epoxy nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 4, p. 602-611, apr. 2008.

ZOU, H. et al. Effect of fiber surface treatments on the properties of short sisal fiber/poly(lactic acid) biocomposites. **Polymer Composites**, v. 33, n. 10, p. 1659-1666, oct. 2012.

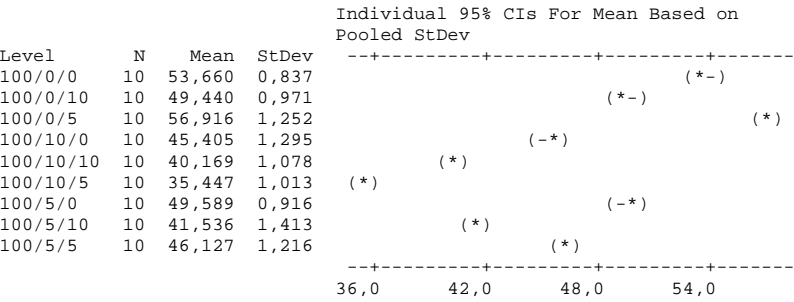
ZUBIETA, C. E. et al. P.V. Reactive dyes remotion by porous TiO₂-chitosan materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 2, p. 765-777, apr. 2008.

APÊNDICE A - Propriedades mecânicas do sistema 1 (tensão máxima, tensão na ruptura, deformação específica e módulo de elasticidade)

One-way ANOVA: Tensão máxima (MPa) versus Sistema 1 - PLA/FC/T

Source	DF	SS	MS	F	P
Sistema 1 - PLA/	8	3661,69	457,71	361,60	0,000
Error	81	102,53	1,27		
Total	89	3764,22			

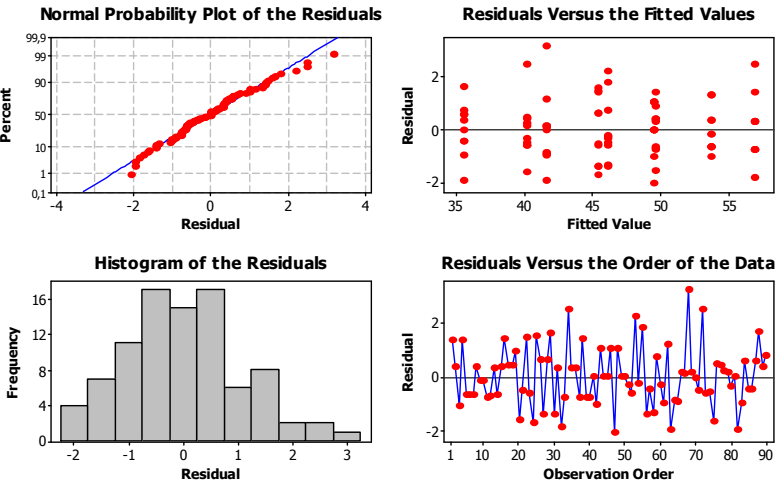
S = 1,125 R-Sq = 97,28% R-Sq(adj) = 97,01%



Pooled StDev = 1,125

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Sistema 1 - PLA/FC/T
Individual confidence level = 99,80%

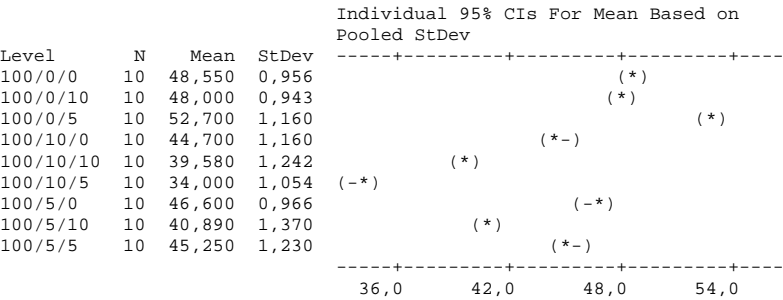
Gráficos dos resíduos para a tensão máxima (MPa)



One-way ANOVA: Tensão na ruptura (MPa) versus Sistema 1 - PLA/FC/T

Source	DF	SS	MS	F	P
Sistema 1 - PLA/	8	2483,88	310,48	243,66	0,000
Error	81	103,21	1,27		
Total	89	2587,09			

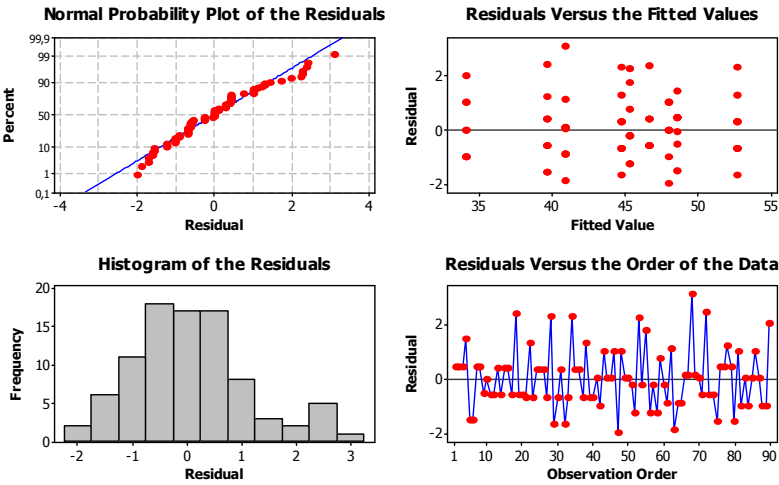
S = 1,129 R-Sq = 96,01% R-Sq(adj) = 95,62%



Pooled StDev = 1,129

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Sistema 1 - PLA/FC/T
Individual confidence level = 99,80%

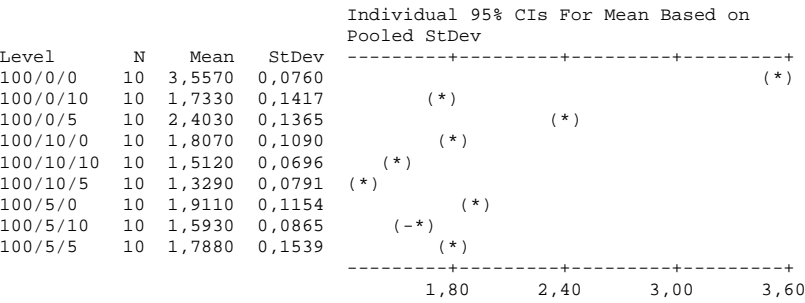
Gráficos dos resíduos para a tensão na ruptura (MPa)



One-way ANOVA: Deformação específica (%) versus Sistema 1 - PLA/FC/T

Source	DF	SS	MS	F	P
Sistema 1 - PLA/	8	35,8713	4,4839	360,48	0,000
Error	81	1,0076	0,0124		
Total	89	36,8788			

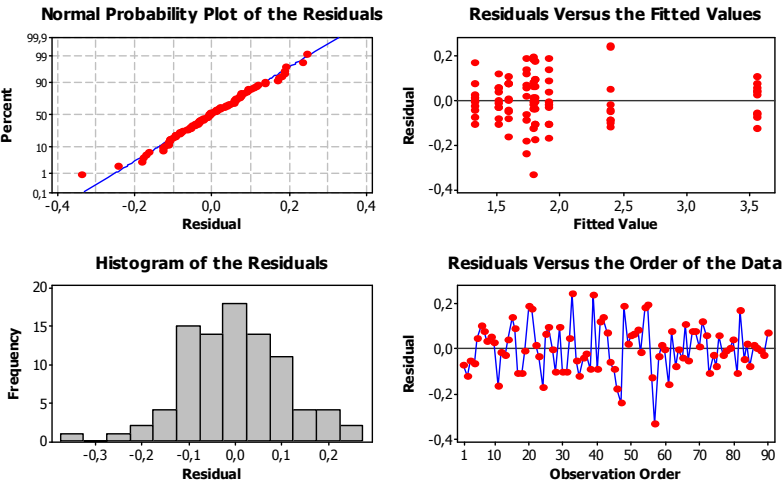
S = 0,1115 R-Sq = 97,27% R-Sq(adj) = 97,00%



Pooled StDev = 0,1115

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Sistema 1 - PLA/FC/T
Individual confidence level = 99,80%

Gráficos dos resíduos para a deformação específica (%)

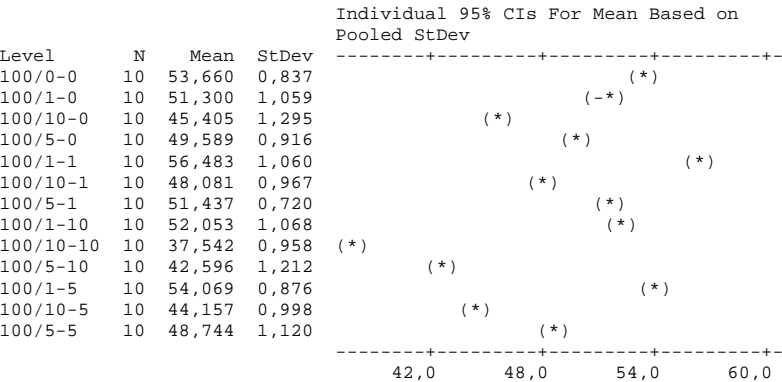


APÊNDICE B - Propriedades mecânicas do sistema 2 (tensão máxima, tensão na ruptura, deformação específica e módulo de elasticidade)

One-way ANOVA: Tensão máxima (MPa) versus Sistema 2 - PLA/FCM-NaOH%

Source	DF	SS	MS	F	P
Sistema 2 - PLA/	12	3336,15	278,01	268,50	0,000
Error	117	121,15	1,04		
Total	129	3457,30			

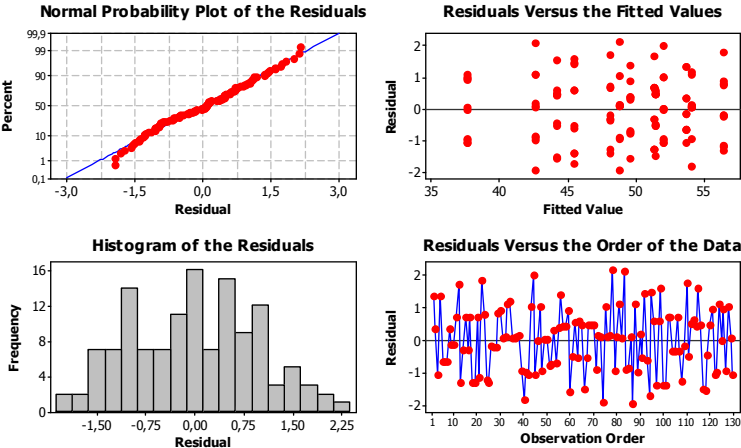
S = 1,018 R-Sq = 96,50% R-Sq(adj) = 96,14%



Pooled StDev = 1,018

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Sistema 2 - PLA/FCM-NaOH%
Individual confidence level = 99,90%

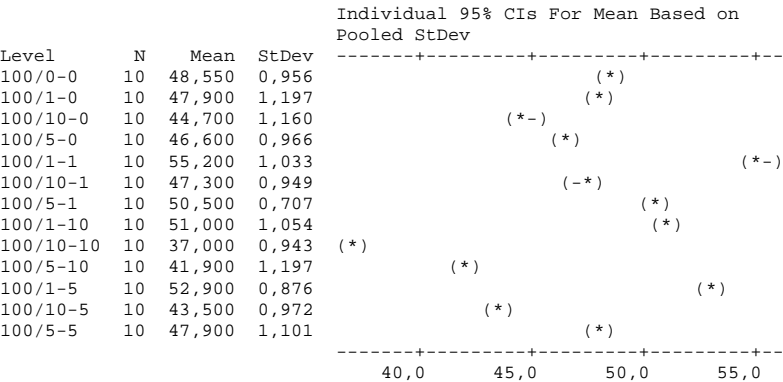
Gráfico dos resíduos para a tensão máxima (MPa)



One-way ANOVA: Tensão na ruptura (MPa) versus Sistema 2 - PLA/FCM-NaOH%

Source	DF	SS	MS	F	P
Sistema 2 - PLA/	12	2769,22	230,77	223,09	0,000
Error	117	121,03	1,03		
Total	129	2890,25			

S = 1,017 R-Sq = 95,81% R-Sq(adj) = 95,38%

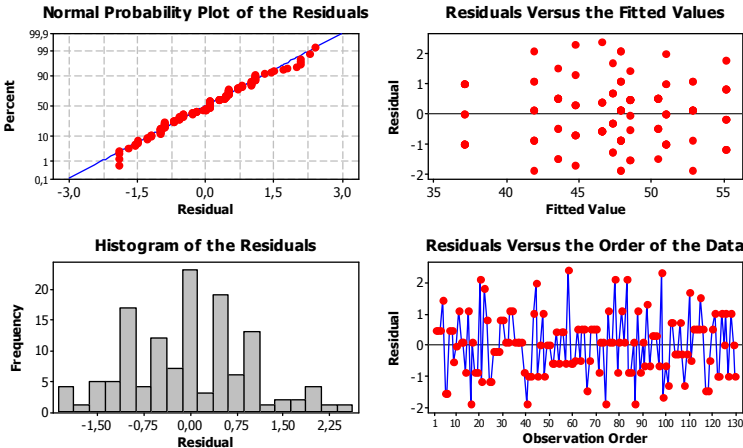


Pooled StDev = 1,017

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Sistema 2 - PLA/FCM-NaOH%

Individual confidence level = 99,90%

Gráficos dos resíduos para a tensão na ruptura (MPa)



One-way ANOVA: Deformação específica (%) versus Sistema 2 - PLA/FCM-NaOH%

Source	DF	SS	MS	F	P
Sistema 2 - PLA/	12	36,2946	3,0245	274,77	0,000
Error	117	1,2879	0,0110		
Total	129	37,5825			

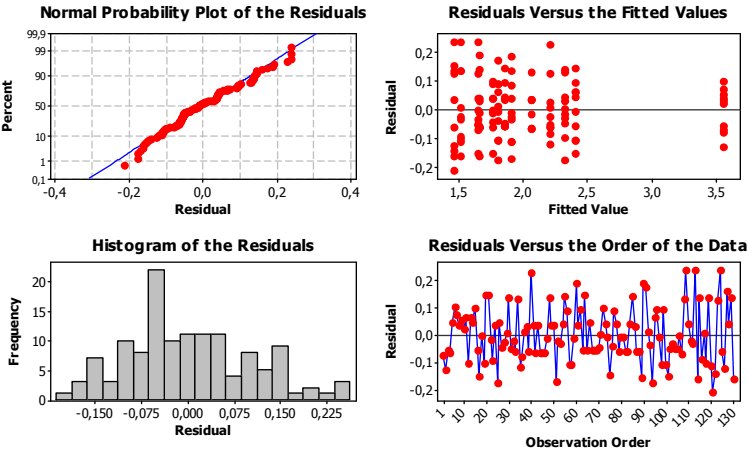
S = 0,1049 R-Sq = 96,57% R-Sq(adj) = 96,22%

				Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev			
Level	N	Mean	StDev	-----+-----+-----+-----+-----			
100/0-0	10	3,5570	0,0760				(*)
100/1-0	10	2,4040	0,0998		(*)		
100/10-0	10	1,8070	0,1090	(*)			
100/5-0	10	1,9110	0,1154	(*)			
100/1-1	10	2,3260	0,0972		(*)		
100/10-1	10	1,6510	0,1115	(-*)			
100/5-1	10	1,8550	0,0749	(*)			
100/1-10	10	2,0650	0,0669		(*-)		
100/10-10	10	1,4620	0,1594	(*)			
100/5-10	10	1,6590	0,1045	(*)			
100/1-5	10	2,2110	0,1063		(*)		
100/10-5	10	1,5120	0,1308	(*)			
100/5-5	10	1,7600	0,0739	(*)			
				-----+-----+-----+-----+-----			
				1,80	2,40	3,00	3,60

Pooled StDev = 0,1049

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Sistema 2 - PLA/FCM-NaOH%
Individual confidence level = 99,90%

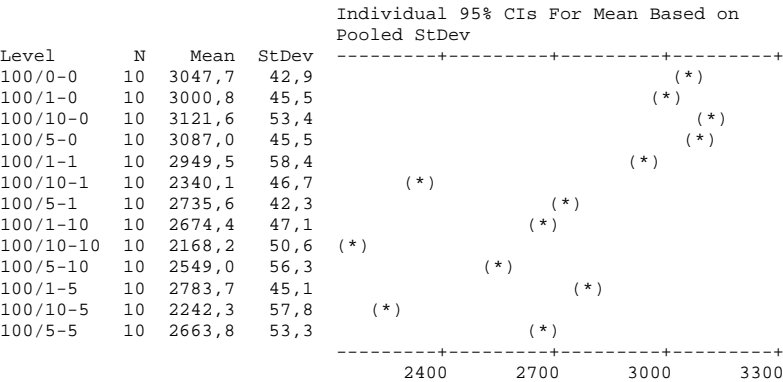
Gráficos dos resíduos para a deformação específica (%)



One-way ANOVA: Módulo de elasticidade (MPa) versus Sistema 2 - PLA/FCM-NaOH%

Source	DF	SS	MS	F	P
Sistema 2 - PLA/	12	12506717	1042226	418,65	0,000
Error	117	291268	2489		
Total	129	12797985			

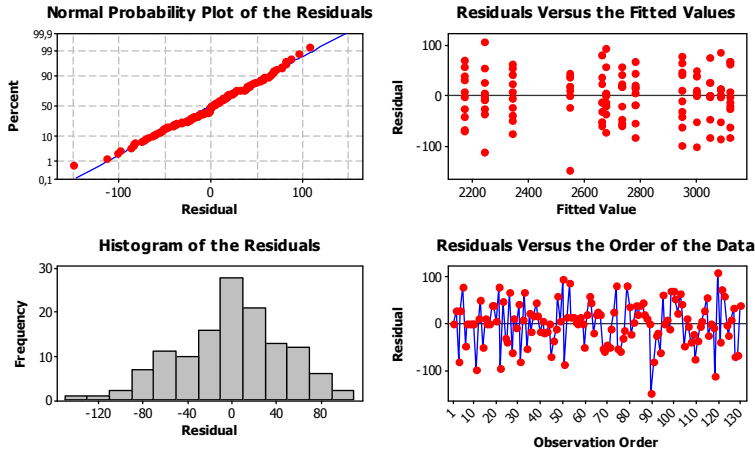
S = 49,89 R-Sq = 97,72% R-Sq(adj) = 97,49%



Pooled StDev = 49,9

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Sistema 2 - PLA/FCM-NaOH%
Individual confidence level = 99,90%

Gráficos dos resíduos para o módulo de elasticidade (MPa)

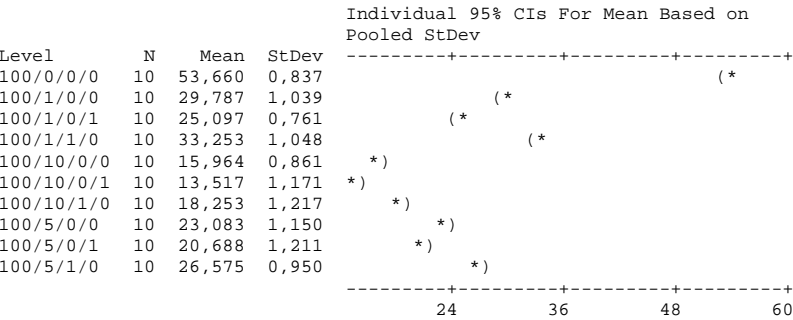


APÊNDICE C - Propriedades mecânicas do sistema 3 (tensão máxima, tensão na ruptura, deformação específica e módulo de elasticidade)

One-way ANOVA: Tensão máxima (MPa) versus Sistema 3 - PLA/FCA/NC/NTiO₂

Source	DF	SS	MS	F	P
Sistema 3 - PLA/	9	11864,56	1318,28	1227,50	0,000
Error	90	96,66	1,07		
Total	99	11961,22			

S = 1,036 R-Sq = 99,19% R-Sq(adj) = 99,11%

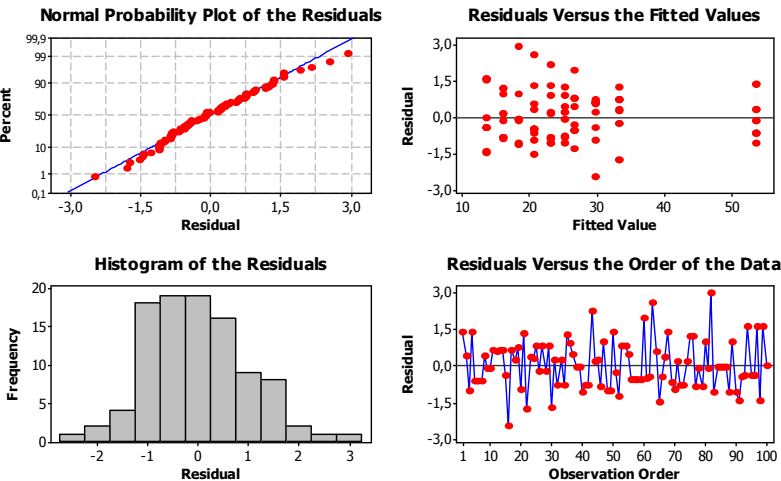


Pooled StDev = 1,036

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Sistema 3 -
PLA/FCA/NC/NTiO₂

Individual confidence level = 99,84%

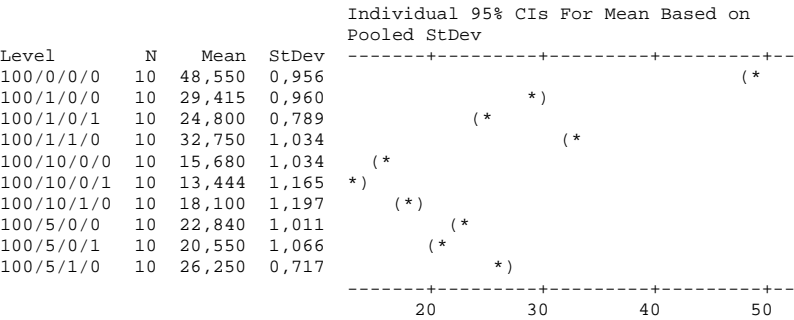
Gráficos dos resíduos para a tensão máxima (MPa)



One-way ANOVA: Tensão na ruptura (MPa) versus Sistema 3 - PLA/FCA/NC/NTiO₂

Source	DF	SS	MS	F	P
Sistema 3 - PLA/	9	9276,75	1030,75	1024,57	0,000
Error	90	90,54	1,01		
Total	99	9367,30			

S = 1,003 R-Sq = 99,03% R-Sq(adj) = 98,94%

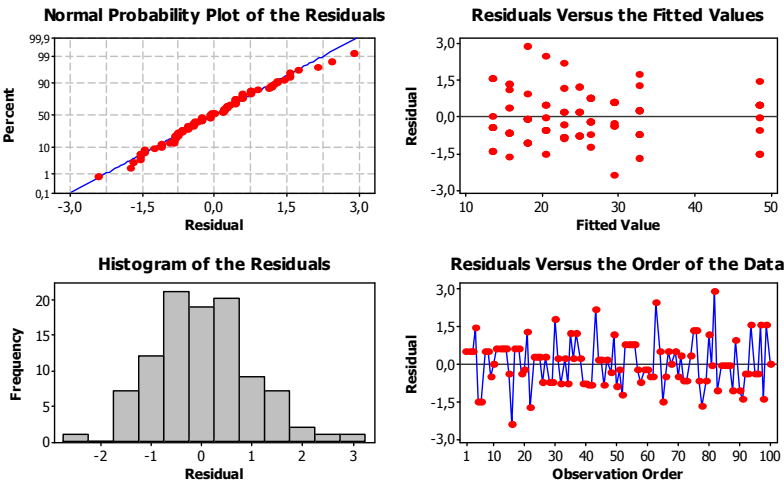


Pooled StDev = 1,003

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Sistema 3 - PLA/FCA/NC/NTiO₂

Individual confidence level = 99,84%

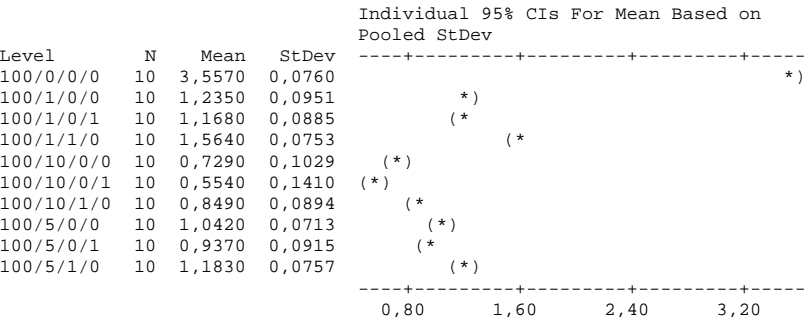
Gráficos dos resíduos para a tensão na ruptura (MPa)



One-way ANOVA: Deformação específica (%) versus Sistema 3 - PLA/FCA/NC/NTiO₂

Source	DF	SS	MS	F	P
Sistema 3 - PLA/	9	64,80062	7,20007	837,15	0,000
Error	90	0,77406	0,00860		
Total	99	65,57468			

S = 0,09274 R-Sq = 98,82% R-Sq(adj) = 98,70%

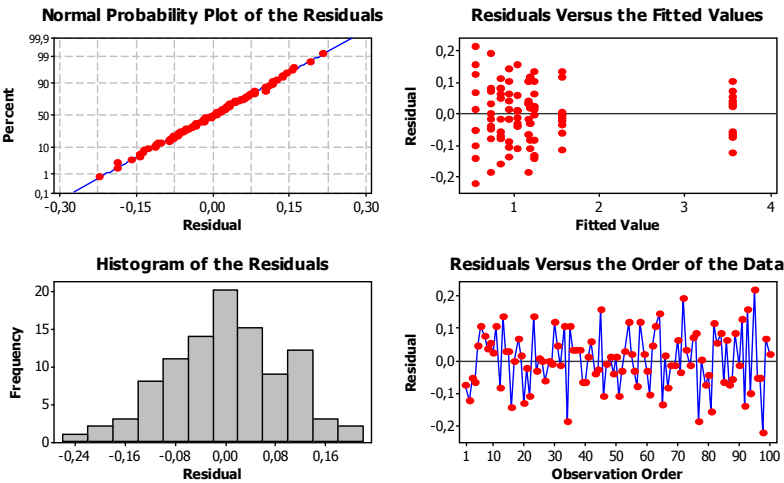


Pooled StDev = 0,0927

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Sistema 3 -
PLA/FCA/NC/NTiO₂

Individual confidence level = 99,84%

Gráficos dos resíduos para a deformação específica (%)



One-way ANOVA: Módulo de elasticidade (MPa) versus Sistema 3 - PLA/FCA/NC/NTiO₂

Source	DF	SS	MS	F	P
Sistema 3 - PLA/	9	3690781	410087	213,97	0,000
Error	90	172491	1917		
Total	99	3863272			

S = 43,78 R-Sq = 95,54% R-Sq(adj) = 95,09%

				Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev			
Level	N	Mean	StDev	-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----			
100/0/0/0	10	3047,7	42,9		(*)		
100/1/0/0	10	2508,0	38,8		(*)		
100/1/0/1	10	2424,3	52,9		(*)		
100/1/1/0	10	2432,9	46,0		(*)		
100/10/0/0	10	2323,6	39,5	(*)			
100/10/0/1	10	2588,9	51,5		(*)		
100/10/1/0	10	2640,8	43,5		(*)		
100/5/0/0	10	2393,4	39,4	(*)			
100/5/0/1	10	2478,6	41,3	(*)			
100/5/1/0	10	2568,4	39,3		(*)		
				-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----			
				2400	2600	2800	3000

Pooled StDev = 43,8

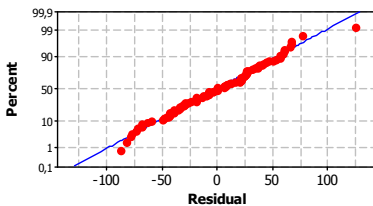
Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals

All Pairwise Comparisons among Levels of Sistema 3 - PLA/FCA/NC/NTiO₂

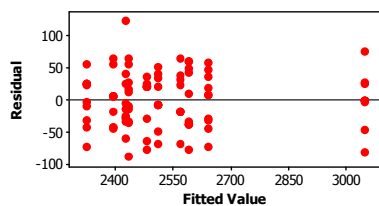
Individual confidence level = 99,84%

Gráficos dos resíduos para o módulo de elasticidade (MPa)

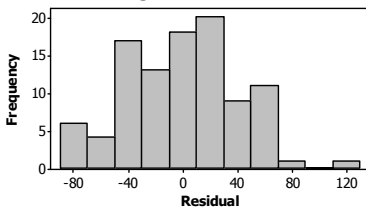
Normal Probability Plot of the Residuals



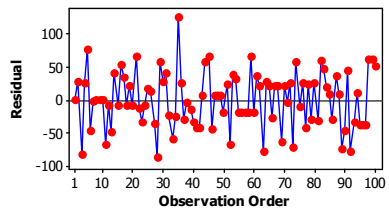
Residuals Versus the Fitted Values



Histogram of the Residuals



Residuals Versus the Order of the Data

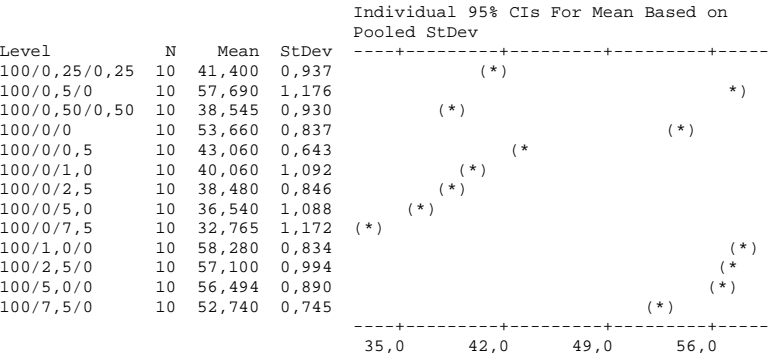


APÊNDICE D - Propriedades mecânicas do sistema 4 (tensão máxima, tensão na ruptura, deformação específica e módulo de elasticidade)

One-way ANOVA: Tensão máxima (MPa) versus Sistema 4 - PLA/NTiO₂/NC

Source	DF	SS	MS	F	P
Sistema 4 - PLA/	12	10607,87	883,99	979,31	0,000
Error	117	105,61	0,90		
Total	129	10713,49			

S = 0,9501 R-Sq = 99,01% R-Sq(adj) = 98,91%

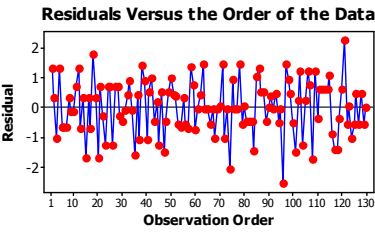
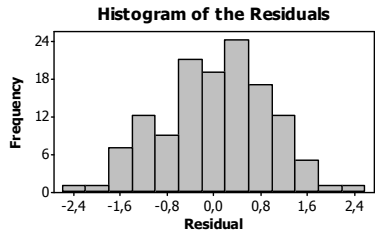
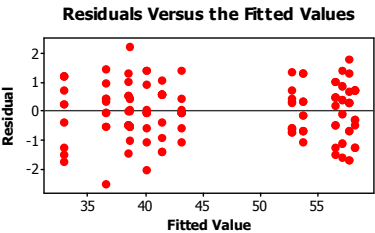
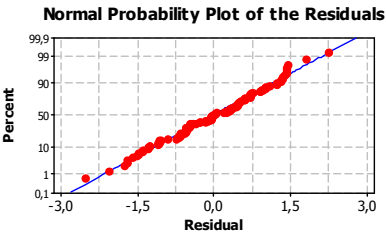


Pooled StDev = 0,950

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Sistema 4 - PLA/NTiO₂/NC

Individual confidence level = 99,90%

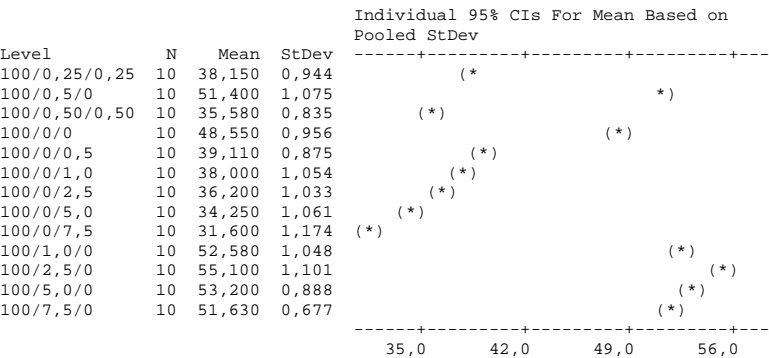
Gráfico dos resíduos para a tensão máxima (MPa)



One-way ANOVA: Tensão na ruptura (MPa) versus Sistema 4 - PLA/NTiO₂/NC

Source	DF	SS	MS	F	P
Sistema 4 - PLA/	12	8864,376	738,698	758,56	0,000
Error	117	113,937	0,974		
Total	129	8978,313			

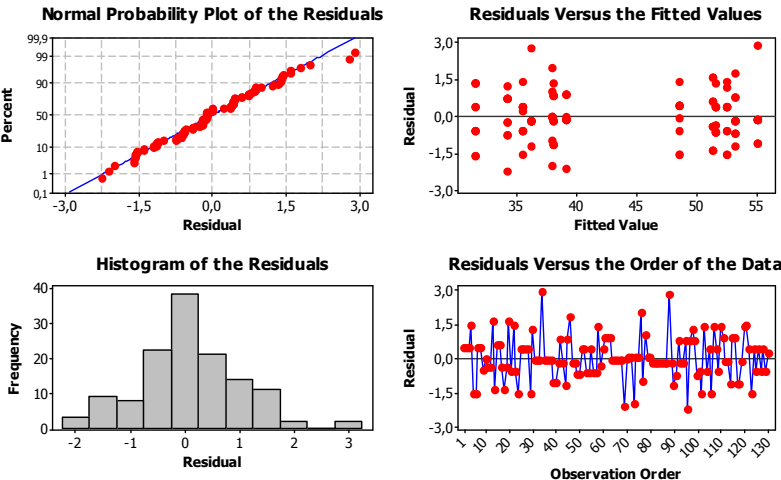
S = 0,9868 R-Sq = 98,73% R-Sq(adj) = 98,60%



Pooled StDev = 0,987

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Sistema 4 - PLA/NTiO₂/NC
Individual confidence level = 99,90%

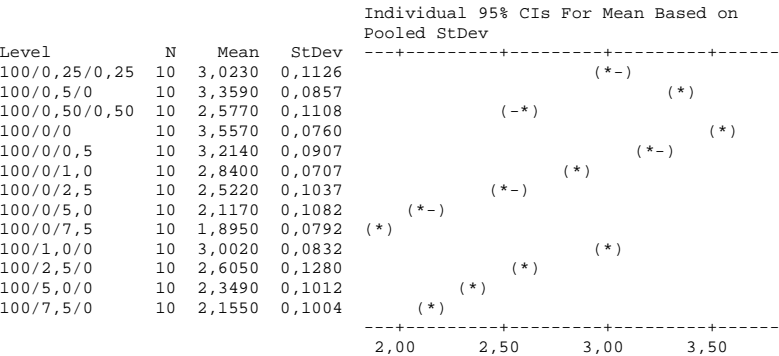
Gráfico dos resíduos para a tensão na ruptura (MPa)



One-way ANOVA: Deformação específica (%) versus Sistema 4 - PLA/NTiO₂/NC

Source	DF	SS	MS	F	P
Sistema 4 - PLA/	12	31,11020	2,59252	272,55	0,000
Error	117	1,11293	0,00951		
Total	129	32,22313			

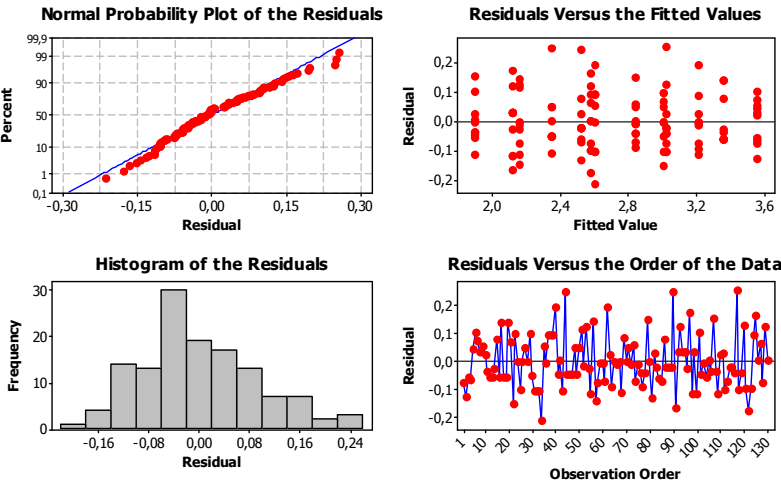
S = 0,09753 R-Sq = 96,55% R-Sq(adj) = 96,19%



Pooled StDev = 0,0975

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Sistema 4 - PLA/NTiO₂/NC
Individual confidence level = 99,90%

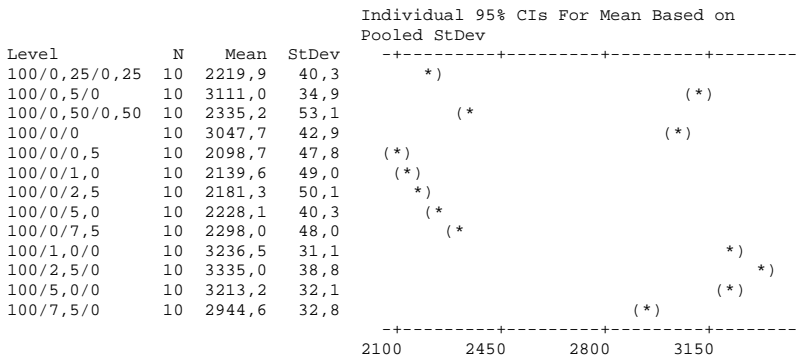
Gráfico dos resíduos para a deformação específica (%)



One-way ANOVA: Módulo de elasticidade (MPa) versus Sistema 4 - PLA/NTiO₂/NC

Source	DF	SS	MS	F	P
Sistema 4 - PLA/	12	29575558	2464630	1381,16	0,000
Error	117	208782	1784		
Total	129	29784340			

S = 42,24 R-Sq = 99,30% R-Sq(adj) = 99,23%



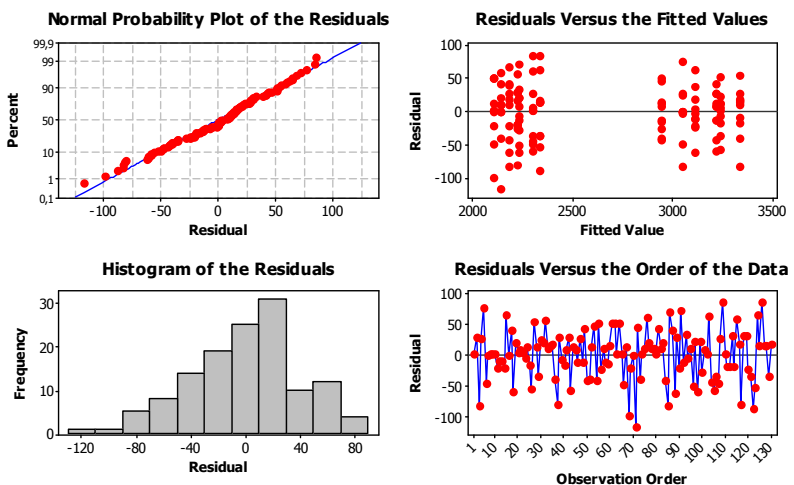
Pooled StDev = 42,2

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals

All Pairwise Comparisons among Levels of Sistema 4 - PLA/NTiO₂/NC

Individual confidence level = 99,90%

Gráfico dos resíduos para o módulo de elasticidade (MPa)



APÊNDICE E - Permeabilidade ao vapor de água dos filmes
selecionados no sistema 1

One-way ANOVA: PVA versus Sistema 1 - PLA/FC/T

Source	DF	SS	MS	F	P
Sistema 1 - PLA/	3	2,69495	0,89832	220,27	0,000
Error	8	0,03263	0,00408		
Total	11	2,72758			

S = 0,06386 R-Sq = 98,80% R-Sq(adj) = 98,36%

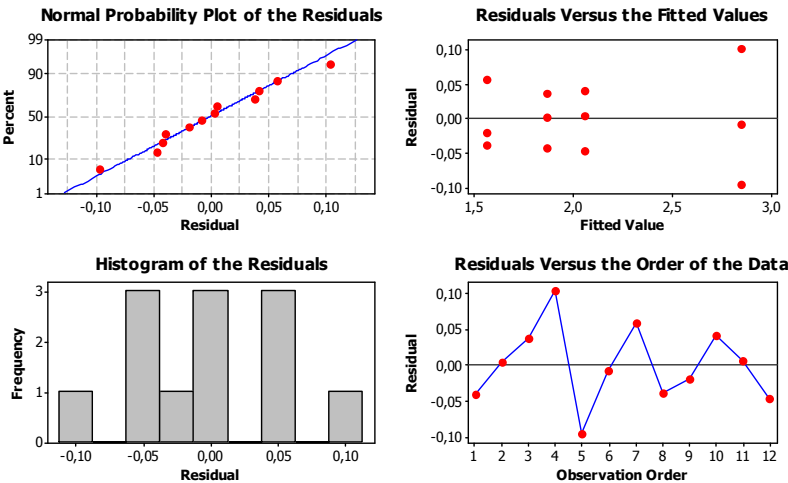
Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev				
Level	N	Mean	StDev	
100/0/0	3	1,8716	0,0400	(-*-)
100/0/10	3	1,5650	0,0515	(-*-)
100/10/0	3	2,8477	0,1002	(-*-)
100/10/10	3	2,0577	0,0449	(-*-)

Pooled StDev = 0,0639

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Sistema 1 - PLA/FC/T

Individual confidence level = 98,74%

Gráfico dos resíduos para a PVA (g mm/24h m2 kPa)

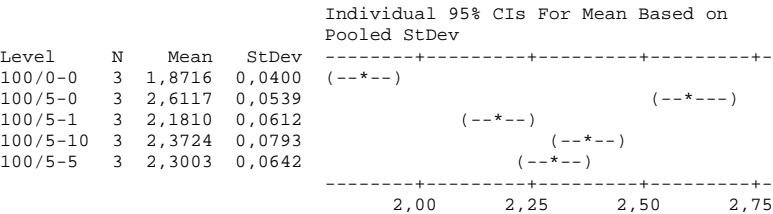


APÊNDICE F - Permeabilidade ao vapor de água dos filmes selecionados no sistema 2

One-way ANOVA: PVA versus Sistema 2 - PLA/FCM-NaOH%

Source	DF	SS	MS	F	P
Sistema 2 - PLA/	4	0,88429	0,22107	59,25	0,000
Error	10	0,03731	0,00373		
Total	14	0,92160			

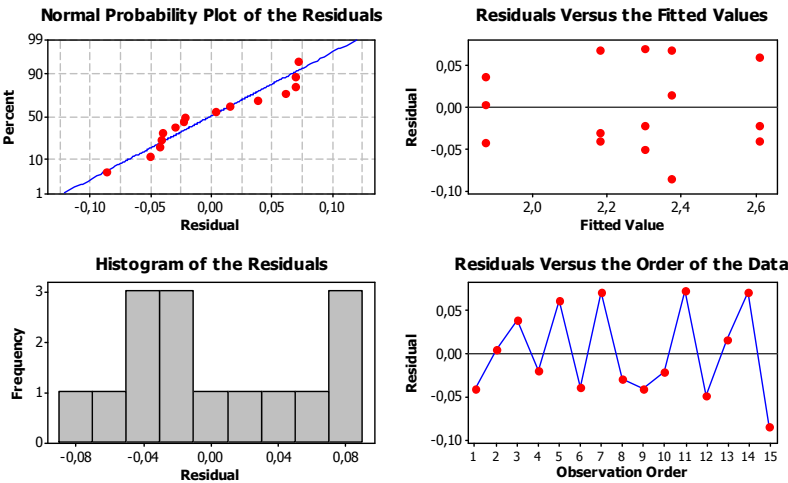
S = 0,06109 R-Sq = 95,95% R-Sq(adj) = 94,33%



Pooled StDev = 0,0611

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Sistema 2 - PLA/FCM-NaOH%
Individual confidence level = 99,18%

Gráfico dos resíduos para a PVA (g mm/24h m2 kPa)

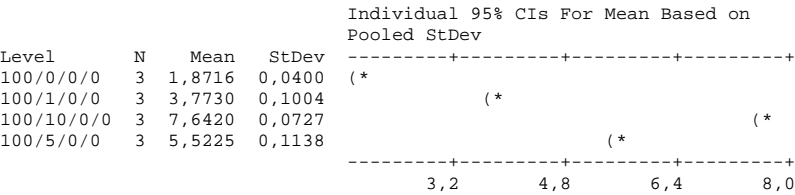


APÊNDICE G - Permeabilidade ao vapor de água dos filmes selecionados no sistema 3

One-way ANOVA: PVA versus Sistema 3 - PLA/FCA/NC/NTiO₂

Source	DF	SS	MS	F	P
Sistema 3 - PLA/	3	54,57341	18,19114	2433,46	0,000
Error	8	0,05980	0,00748		
Total	11	54,63321			

S = 0,08646 R-Sq = 99,89% R-Sq(adj) = 99,85%

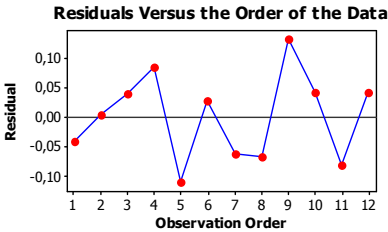
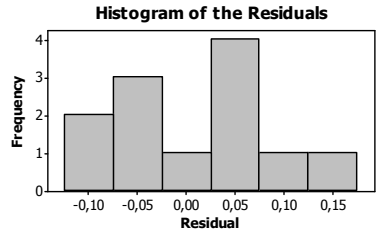
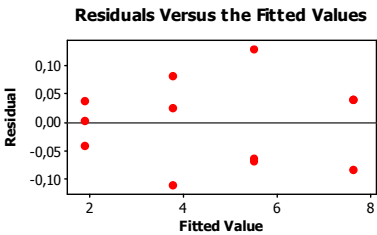
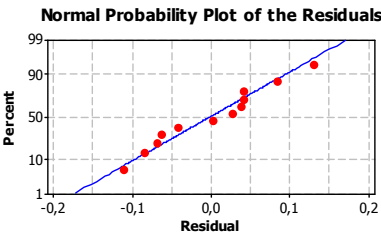


Pooled StDev = 0,0865

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Sistema 3 - PLA/FCA/NC/NTiO₂

Individual confidence level = 98,74%

Gráfico dos resíduos para a PVA (g mm/24h m2 kPa)

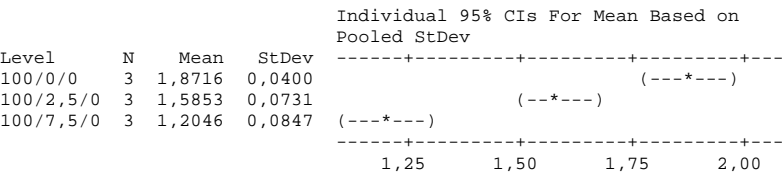


APÊNDICE H - Permeabilidade ao vapor de água dos filmes selecionados no sistema 4

One-way ANOVA: PVA dos filmes de PLA/NTiO₂ selecionados no sistema 4

Source	DF	SS	MS	F	P
Sistema 4 - PLA/	2	0,67177	0,33588	71,35	0,000
Error	6	0,02825	0,00471		
Total	8	0,70001			

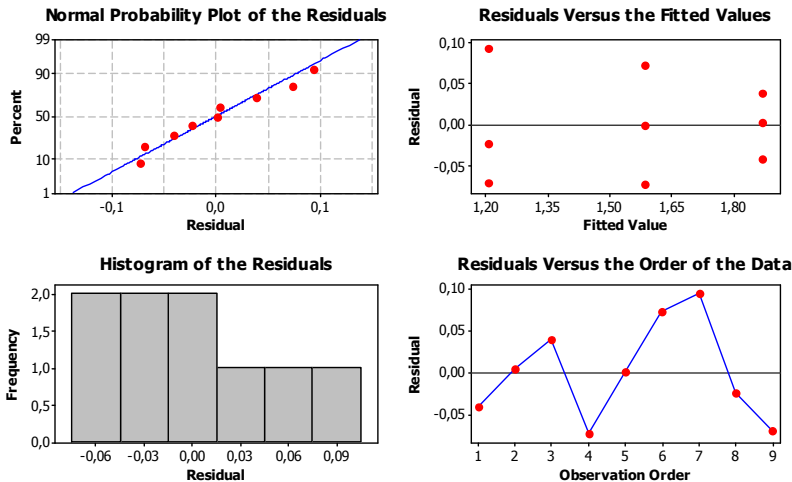
S = 0,06861 R-Sq = 95,96% R-Sq(adj) = 94,62%



Pooled StDev = 0,0686

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Sistema 4 - PLA/NTiO₂/NC
Individual confidence level = 97,80%

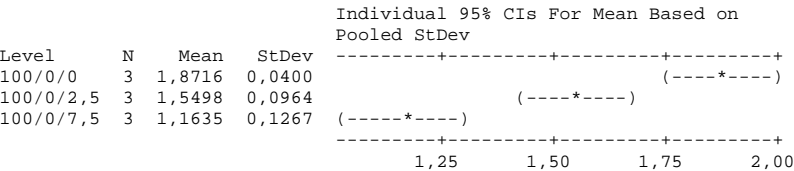
Gráfico dos resíduos para a PVA (g mm/ 24h m2 kPa)



One-way ANOVA: PVA dos filmes de PLA/NC selecionados no sistema 4

Source	DF	SS	MS	F	P
Sistema 4 - PLA/	2	0,75418	0,37709	41,98	0,000
Error	6	0,05390	0,00898		
Total	8	0,80809			

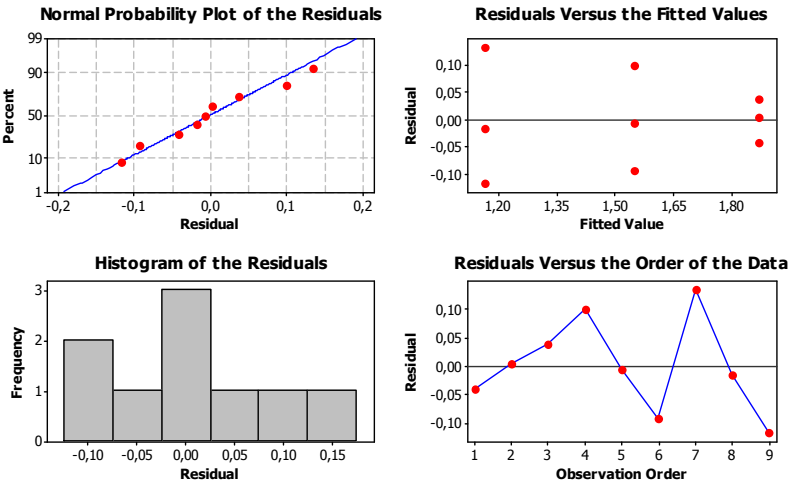
S = 0,09478 R-Sq = 93,33% R-Sq(adj) = 91,11%



Pooled StDev = 0,0948

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Sistema 4 - PLA/NTiO₂/NC
Individual confidence level = 97,80%

Gráfico dos resíduos para a PVA (g mm/24h m2 kPa)



One-way ANOVA: PVA dos filmes de PLA/NTiO₂/NC selecionados no sistema 4

Source	DF	SS	MS	F	P
Sistema 4 - PLA/	1	0,06260	0,06260	24,68	0,008
Error	4	0,01014	0,00254		
Total	5	0,07274			

S = 0,05036 R-Sq = 86,05% R-Sq(adj) = 82,57%

				Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev	
Level	N	Mean	StDev	-----+-----+-----+-----+-----	
100/0,50/0,50	3	1,6673	0,0589	(------*-----)	
100/0/0	3	1,8716	0,0400	(-----*-----)	
				-----+-----+-----+-----+-----	
				1,60	1,70 1,80 1,90

Pooled StDev = 0,0504

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Sistema 4 - PLA/NTiO₂/NC
Individual confidence level = 95,00%

Gráfico dos resíduos para a PVA (g mm/ 24h m2 kPa)

